



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS
TELEQUÉLICOS A BASE DE HULE NATURAL**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA:

Yoliztli Bañales Leal



Ciudad universitaria CDMX.

AÑO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SECRETARIO: Dr. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev

1° SUPLENTE: Dra. Selena Gutiérrez Flores

2° SUPLENTE: Dr. Emilio Bucio Carrillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,
Instituto de investigaciones en materiales,
Departamento de polímeros,
Laboratorio L-C-105

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. José Manuel Burelo Torres

SUSTENTANTE:

Yoliztli Bañales Leal

AGRADECIMIENTOS

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por su valioso apoyo y dirección de ésta investigación.
- M en C José Manuel Burelo Torres por su apoyo en esta investigación.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de química de la cual recibí mi formación profesional y me otorgó tantas oportunidades.
- A cada uno de los miembros del jurado, por el tiempo dedicado en leer este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.
- A los técnicos académicos: I. Q. Gerardo Cedillo Valverde y M. en C. Alejandrina Acosta, Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, M. en C Salvador López Morales, M. en C. Adriana Tejeda Cruz y Karla Eriseth Reyes Morales, por su ayuda en la caracterización de las muestras mediante las técnicas de RMN, FT-IR, GPC, DRX TGA y DSC, fundamentales en el desarrollo de éste trabajo.

Este trabajo es dedicado a mis padres, hermano, familiares y a todas las personas importantes en mi vida.

Índice general

Abreviaturas y acrónimos	i
Índice de figuras	ii
Índice de tablas.....	v
Resumen	vi
Capítulo I: Introducción	1
Capítulo II: Antecedentes	4
2.1 Hule Natural (HN)	4
2.1.1 Orígenes históricos	4
2.1.2 Producción y obtención	5
2.1.3 Composición y propiedades	6
2.1.4 Usos del hule natural	7
2.1.5 Impacto ambiental	8
2.2 Refuerzo	8
2.2.1 Generalidades	8
2.2.2 Nanorefuerzos	9
2.2.3 Arcilla (montmorillonita y montmorillonita modificada)	10
2.2.4 Clasificación de nanocompuestos	12
2.3 Metátesis	14
2.3.1 Orígenes de la reacción de metátesis olefínica.	14
2.3.2 Aplicaciones	14
2.3.3 Mecanismo	15
2.3.4 Tipos de reacciones de metátesis	17
2.3.5 Degradación de hule natural vía metátesis	19
2.4 Catalizadores de metátesis	20
2.4.1 Generalidades de los catalizadores	20
2.5 Telequéricos	23
2.5.1 Definición y aplicaciones.	23
2.5.2 Síntesis de polímeros telequéricos.	25
2.5.3 Polímeros telequéricos por reacciones de metátesis.	26
2.5.4 Hidroxitelequéricos	26
2.6 Poliuretanos	28
2.6.1 Generalidades	28

Capítulo III: Objetivos	30
Objetivo general.	30
Objetivos particulares.	30
Capítulo IV: Hipótesis	31
Capítulo V: Sección experimental	32
5.1 Materiales y reactivos	32
5.2 Equipos y mediciones	34
5.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	34
5.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón, ¹ H-RMN	34
5.2.3 Difracción de Rayos-X (DRX)	35
5.2.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	35
5.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..	35
5.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE SEM)	36
5.3 Síntesis de nanocompuestos telequéricos	36
5.3.1 Síntesis de nanocompuestos telequéricos	36
5.3.2 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir de <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno	37
5.3.3 Síntesis de poliuretanos	38
Capítulo VI: Resultados y discusiones	39
6.1 Caracterización y propiedades del hule natural	39
6.2 Degradación del hule natural vía metátesis	40
6.3 Síntesis de nanocompuestos telequéricos empleando la olefina <i>cis</i>-1,4-diacetoxi-2-buteno como agente de transferencia de cadena (ATC)	41
6.4 Síntesis de nanocompuestos telequéricos empleando <i>cis</i>-2-buten-1,4-diol	48
6.5 Síntesis de nanocompuestos telequéricos empleando 9-decen-1-ol como agente de transferencia de cadena	53
6.6 Caracterización de los nanotelequéricos	58
6.7 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	63
6.8 Propiedades térmicas de los nanocompuestos	65
6.9 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir de <i>cis</i>-1,4-diacetoxi-2-buteno	67
6.10 Síntesis de nanopoliuretanos a partir hidroxiltelequéricos	70
Capítulo VII: Conclusiones	74
Capítulo VIII: Perspectivas	75
Capítulo IX: Referencias	76

Abreviaturas y acrónimos

ADMET: polimerización de dienos acíclicos (acyclic diene metathesis polymerization).

ATC Agente de Transferencia de Cadena

CDCl₃ Cloroformo deuterado

CM Metátesis Cruzada

DRX Difracción de Rayos X

DSC Calorimetría Diferencial de Barrido

FE SEM Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

FT-IR Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

GPC Cromatografía de Permeación en Gel

HN Hule natural

M_n Peso molecular promedio en número

M_w Peso molecular promedio en peso

M_n/M_w Índice de polidispersidad (PDI)

PID Poliisopreno

RCM Metátesis por cierre de anillo (ring closing metathesis).

ROCM Metátesis cruzada por apertura de anillo (ring-opening cross metathesis)

ROMP Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ring opening metathesis polymerization)

¹H-RMN Resonancia magnética nuclear de protón

THF Tetrahidrofurano

T_g Temperatura de transición vítrea

TGA Análisis termogravimétrico

Índice de figuras

Figura 2.1 Árbol <i>Hevea brasiliensis</i> de donde se extrae el hule natural	5
Figura 2.2 Estructura del hule natural (<i>cis</i> -1,4-poliisopreno)	6
Figura 2.3 Representación de la estructura química de la montmorillonita.	10
Figura 2.4 Esquematación del intercambio de cationes en el espacio interlaminar de la arcilla. ..	11
Figura 2.5 Diferentes estructuras que se pueden obtener de la interacción de la arcilla con una matriz polimérica. a) Mezcla, b) intercalación, c) exfoliación	12
Figura 2.6 Esquema general de la reacción de metátesis.....	14
Figura 2.7 Mecanismo de Chauvin-Hérisson de la metátesis de olefinas.	16
Figura 2.8 Diferentes tipos de reacciones de metátesis	17
Figura 2.9. Degradación de hule natural vía metátesis utilizando una olefina como ATC	19
Figura 2.10 Carbeno de Ernst Otto Fischer.	20
Figura 2.11 Principales catalizadores utilizados en reacciones de metátesis 1) catalizador de Schrock, 2) Catalizador de Grubbs de 1ª generación, 3) Catalizador de Grubbs de 2ª generación	21
Figura 2.12 Catalizador de Grubbs-Hoveyda de primera generación	22
Figura 2.13 Catalizador de Grubbs-Hoveyda de segunda generación	22
Figura 2.14 Representación esquemática de un compuesto telequérico donde R representa un grupo funcional	23
Figura 2.15 Reacciones comunes obtenidas por reacción de telequéricos	25
Figura 2.16 Formación de aldehídos por la desactivación del catalizador.	26
Figura 2.17 Síntesis de hidroxitelequéricos empleando grupos protectores.	27
Figura 2.18 Reacción de formación de PU.	28
Figura 6.1.1 Espectro de ¹ H-RMN (400MHz, CDCl ₃ , TMS) del hule natural	40
Figura 6.3.1 Degradación vía metátesis del HN empleando <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio y arcilla.	41
Figura 6.3.2 Espectro de ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno, reacción 1	43
Figura 6.3.3 Espectro de ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno, reacción 4	43
Figura 6.3.4 Espectro de ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno, reacción 5	44
Figura 6.3.5 Espectro de FT-IR del hule natural, arcilla MMT-M y de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno de las reacciones 1 y 8.....	44
Figura 6.4.1 Degradación vía metátesis del HN empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio y arcilla.	48
Figura 6.4.2 Espectro de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol, reacción 11	50

Figura 6.4.3 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol, reacción 14.....	50
Figura 6.4.4 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de polibutadieno con la olefina <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol, reacción 17	51
Figura 6.4.5 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol, reacción 19.....	51
Figura 6.4.6 Espectro de FT-IR del hule natural, arcilla y de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol, reacciones 11 y 19.....	52
Figura 6.5.1 Degradación vía metátesis del HN empleando 9-decen-1-ol como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio y arcilla	53
Figura 6.5.2 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina 9-decen-1-ol reacción 21	55
Figura 6.5.3 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina 9-decen-1-ol reacción 22	55
Figura 6.5.4 Espectro de FT-IR del hule natural, arcilla y de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina 9-decen-1-ol reacción 21 y 22	56
Figura 6.6.1 Difractograma de arcilla modificada con octadecilamina (MMT-M) y arcilla montmorillonita no modificada (MMT).....	59
Figura 6.6.2 Difractograma de las reacciones 1, 4, 5, 8 donde se utilizó la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC en la degradación vía metátesis de hule natural	59
Figura 6.6.3 Difractograma de las reacciones 11, 14, 17 donde se utilizó la olefina <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol como ATC en la degradación vía metátesis de hule natural.....	60
Figura 6.6.4 Difractograma de las reacciones 21 y 22 donde se utilizó la olefina 9-decen-1-ol como ATC en la degradación vía metátesis de hule natural	60
Figura 6.7.1. FE SEM del hule natural, a) (100 µm, 10 kV, 100X), b) (10 µm, 10 kV, 2,000X), c) (1 µm, 10 kV, 100X).....	63
Figura 6.7.2. Nanocompuestos telequélcos (reacción 4) con 3% de arcilla MMT-M, a) (100 µm, 0.5 kV, 100X), b) (10 µm, 0.5 kV, 600X), c) (1 µm, 0.5 kV, 5,000X).	63
Figura 6.9.1. Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequélcos a partir de nanotelequélco con grupos terminales <i>bis</i> -acetoxi, por medio de la desprotección del grupo terminal acetoxi	67
Figura 6.9.2 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de la desprotección de los grupos acetoxi del producto de degradación vía metátesis de la reacción 9 a grupos hidroxilo en medio básico (reacción 25)	68
Figura 6.9.3 Espectro de FT-IR de la desprotección de los grupos acetoxi del producto de degradación vía metátesis de la reacción 9 a grupos hidroxilo en medio básico (reacción 25).....	68
Figura 6.10.1 Síntesis de poliuretano a partir de hidroxitelequélcos	70
Figura 6.10.2 Espectro de FT-IR de la síntesis de poliuretanos a partir de hidroxitelequélcos, reacciones 26, 27, 28	71
Figura 6.10.3 Espectro de 1H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS), de la síntesis de poliuretano a partir del hidroxitelequélcos y Toluen-2,6-diisocianato (reacción 28).	72

Figura 6.10.4 Posibles productos que se pueden aislar de la reacción de metátesis con la olefina 9-decen-1-ol como ATC.	72
Figura 6.10.5 Difractograma de los poliuretanos formados a partir de los nanocompuestos hidroxitequéllicos (de abajo hacia arriba) reacciones 28, 29, 30.....	73

Índice de tablas

Tabla 2.1 Selectividad hacia la olefina para las diferentes metales utilizados en metátesis.....	23
Tabla 5.1.1 Disolventes	32
Tabla 5.1.2 Reactivos	33
Tabla 6.1.1 Resultados de la caracterización del hule natural	39
Tabla 6.3.1 Degradación del HN vía metátesis utilizando catalizadores a base de rutenio, en presencia de la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC	42
Tabla 6.4.1 Degradación del HN vía metátesis utilizando catalizadores a base de rutenio, en presencia de olefinas <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol como ATC	49
Tabla 6.5.1 Degradación del HN vía metátesis utilizando catalizadores a base de rutenio, en presencia de olefinas 9-decen-1-ol como ATC	54
Tabla 6.8.1 Resultados de análisis térmico por DSC y TGA para las reacciones vía metátesis del HN	65

Resumen.

En la presente investigación se realizó la síntesis de nanocompuestos telequéricos a partir de la degradación de hule natural mediante reacciones de metátesis.

Se emplearon las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-2-buten-1,4-diol y 9-decen-1-ol, las cuales actuaron como agentes de transferencia de cadena (ATC) t permitiendo controlar el peso molecular y la estructura de los productos. Para las reacciones se utilizó un catalizador complejo carbeno a base de rutenio en presencia de diferentes porcentajes de arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina.

Al emplear olefinas con grupos funcionales hidroxilo como *cis*-2-buten-1,4-diol y 9-decen-1-ol, se logró obtener telequéricos que tienen directamente grupos hidróxido en ambos extremos de las cadenas (hidroxitelequéricos). Estos productos son importantes desde el punto de vista industrial debido a que tienen aplicaciones como componentes en la síntesis de copolímeros de bloques, elastómeros termoplásticos, redes poliméricas, tensioactivos, macrociclos, entre otras. Además, pueden actuar como componentes claves en la industria de poliuretanos.

En el caso de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno se obtuvieron productos telequéricos nanoestructurados con grupos terminales *bis*-acetoxi que fueron sometidos a un proceso de desprotección en medio básico para obtener hidroxitelequéricos. Los productos obtenidos tuvieron rendimientos mayores al 90% y fueron caracterizados mediante ¹H-RMN, FT-IR y GPC.

Asimismo, para todos los productos se comprobó mediante DRX y SEM una buena interacción entre los compuestos telequéricos y la arcilla. Estos nanocompuestos telequéricos presentaron una excelente dispersión de la arcilla con un porcentaje menor al 5% m/m, el uso de arcilla proporcionó ligeros cambios en las propiedades térmicas de los compuestos telequéricos.

Por último, se realizaron pruebas de polimerización con los nanocompuestos hidroxitequéricos y diisocianatos para la formación de poliuretanos. Los resultados mostraron la obtención de poliuretanos con rendimientos mayores al 90%.

Capítulo I: Introducción.

En las últimas décadas el tratamiento del hule y sus derivados se ha vuelto de vital importancia para la preservación del medio ambiente y la conservación de los recursos naturales. El desarrollo de nuevos métodos para su reutilización, reciclaje y degradación ha generado una ventana de oportunidades nunca antes vista, adicionalmente, la búsqueda de fuentes renovables que replacen el uso del petróleo, ha sido otro de los pilares en la conservación de la naturaleza.

En el presente trabajo se utilizó hule natural, proveniente del árbol *Hevea brasiliensis* el cual ha sido empleado en la elaboración de diversos artículos (guantes, zapatos, juguetes, neumáticos, entre otros), que al ser desechados no experimentan ningún tratamiento posterior y debido a su naturaleza polimérica el tiempo de degradación natural es muy largo, de tal manera que tales desechos se siguen acumulando en basureros y generando una enorme fuente de contaminantes. El hule natural se propone como un recurso renovable de hidrocarburos.

Con el fin de adaptarse al sistema actual de la química sostenible se ha impuesto una demanda creciente por productos naturales, que además provengan de un modelo sostenible que disminuya lo mejor posible la generación de productos tóxicos, que sean eficientes energéticamente y donde se utilice la menor cantidad de reactivos y disolvente, entre otros.

Uno de los métodos desarrollados para el tratamiento del hule y que además ofrece la posibilidad de obtener productos que pueden ser reutilizados es a través de reacciones vía metátesis, la cual de manera general consiste en utilizar catalizadores metal-carbeno de metales de transición como tungsteno, molibdeno y rutenio para romper y formar nuevos dobles enlaces carbono-carbono, este tipo de reacciones a simplificado la síntesis de diferentes moléculas, evitando el uso de reactivos tóxicos, disminuyendo considerablemente el número de etapas y minimizando los costos de operación.

Los diversos estudios que se han realizado sobre la degradación (depolimerización) vía metátesis del hule han llevado a la producción de oligómeros con grupos funcionales en los extremos de las cadenas, conocidos como telequéricos, los cuales tienen una gran importancia económica, debido a sus aplicaciones como componentes en la síntesis de copolímeros de bloques, elastómeros termoplástica, redes de polímeros, tensioactivos, macromonómeros, etc.

Uno de los problemas a los que se ha enfrentado la degradación vía metátesis del hule natural es la presencia de grupos funcionales como aldehídos, epóxidos, amidas, los cuales pueden desactivar el catalizador e inhibir su depolimerización. Sin embargo, debido al desarrollo de los nuevos catalizadores alquilidenos de rutenio (los cuales no son tan sensibles a los grupos funcionales), la depolimerización vía metátesis se convierte en una ruta viable de depolimerización brindando la posibilidad de ejercer un control sobre el peso molecular y los grupos funcionales terminales de oligómeros (oligómeros telequéricos).

Otra de las limitantes de los catalizadores de metátesis para la obtención de oligómeros telequéricos es la baja tolerancia a los agentes de transferencia de cadena (ATC, que pueden causar su desactivación o producir reacciones secundarias, impidiendo un buen control en la estructura y funcionalidad de los oligómeros. Por ejemplo, los catalizadores de metátesis son sensibles a los grupos hidroxilo (OH), por lo cual es difícil sintetizar hidroxitelequéricos vía metátesis. Con la implementación de los nuevos catalizadores esta dificultad ha ido disminuyendo considerablemente.

Una de las alternativas que se han propuesto es el uso de ATC con grupos protectores para formar un derivado que no desactive el catalizador. Posteriormente se efectúa la desprotección del grupo y de esta forma es posible preparar oligómeros con grupos terminales que de otra forma son difíciles de obtener por estos métodos.

Uno de los temas que se aborda en esta tesis es la posibilidad de obtener compuestos hidroxitelequéricos a partir de hule natural, la cual abre la posibilidad de sintetizar poliuretanos, uno de los seis materiales sintéticos principales a nivel mundial, a través de un recurso renovable.

Otro de los aspectos principales en la ciencia de polímeros y materiales está en diseñar compuestos con características que puedan satisfacer las necesidades tecnológicas actuales, una de las propuestas para la búsqueda de la mejora de las propiedades de los materiales es el uso de nanorefuerzos, , partículas que se encuentran en las dimensiones de nanómetros y que han mostrado grandes diferencias ofreciendo principalmente mejoras en las propiedades mecánicas pero que también han permitido el cambio en otras de las propiedades, tales como, térmicas, dinámicas, eléctricas, de envejecimiento, de barrera, de adhesión, etc.

Diversos materiales han sido modificados con refuerzos, tales como arcillas de silicato, nanotubos de carbono, nanofibras, carbonato de calcio, óxidos metálicos o nanopartículas de sílice.

Entre estos refuerzos el que ha mostrado un mayor interés tanto para la industria de polímeros como en los laboratorios, ha sido la arcilla modificada, una clase de silicatos inorgánicos que presenta iones voluminosos que permiten una mejor interacción con diferentes clases de polímeros, que aun en bajos porcentajes de arcilla, ha mostrado mejoras significativas en sus propiedades.

En este trabajo se estudió la síntesis de nanocompuestos telequéricos funcionales con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi (nanotelequéricos), obtenidos por medio de la depolimerización vía metátesis intermolecular del hule natural, empleando las olefinas *cis*-1,4- diacetoxi-2-buteno, 9-decen-1-ol y *cis*-2-buten-1,4 diol como agentes de transferencia de cadena (ATC); y catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación, en presencia de la arcilla montmorillonita orgánica modificada con octadecilamina (MMT-M) y la arcilla montmorillonita sin modificar (MMT); las cuales fungen como refuerzo.

Los nanocompuestos telequéricos funcionales con grupos terminales *bis*-hidroxi, fueron utilizados como materia prima para la síntesis de poliuretanos.

Capítulo II: Antecedentes.

2.1 Hule Natural (HN).

2.1.1 Orígenes históricos.

Algunas de las propiedades y usos de hule natural fueron descubiertos por las civilizaciones de América central y del sur, mucho antes de las travesías de Colón. El primer uso del que se tiene registro en Mesoamérica fue para la fabricación de las pelotas necesarias para el “juego de pelota”, ejercicio físico que, a partir de los Olmecas, pasaría a otras culturas [1].

En la época precolombina el hule natural tenía un gran número de usos entre los más importantes se encontraban el uso en rituales, como componente de las ofrendas, también se le empleaba en pinturas faciales, corporales y adorno sobre vestimentas de dioses o sacerdotes [2]. En la época de la conquista se le dio un giro en el usos del hule natural, puesto que se empleó únicamente para la fabricación de capas, botas y sombreros impermeables al agua pero fracaso principalmente porque no se podía evitar que se volviera pegajoso con el calor y quebradizo con el frío, el hule llegó a ser meramente una curiosidad de museo en Europa durante los siguientes dos siglos [3].

Fue hasta el siglo XIX que se sentaron las bases para el uso del hule en miles de artículos. En 1836 Charles Goodyear por accidente, descubrió que calentando el hule con azufre éste quedaba estable sin ser afectado por los cambios de temperatura. Más tarde a este proceso se le denominó vulcanización. En 1888 en Inglaterra, John B. Dunlop hizo la primera llanta neumática la cual se usó en bicicletas. El primer uso que se le dio en automóviles fue en una carrera, de París a Burdeos, en Francia en 1895, Ford tomo esta idea y la uso en sus primeros automóviles [1].

2.1.2 Producción y obtención.

De acuerdo a la información recopilada por el *International Rubber Study Group* [4]. El 92% de plantaciones de hule se concentran en el sureste asiático, de los cuales Indonesia, Malasia y Tailandia representan el 36%, 17% y 20% respectivamente de la superficie mundial. El 80% de esas plantaciones son pequeñas parcelas. El Continente Americano representa el 3.2% de la producción mundial de hule natural, de la cual Brasil participa con el 1.5%, Guatemala con el 0.9% y México con el 0.4% [5]. En México la zona productora de hule se ubica en el trópico húmedo, principalmente en el centro y sur de Veracruz (59%), oeste de Tabasco (17.6%), noreste de Oaxaca (9.3%) y en las regiones de Palenque y Soconusco de Chiapas (14.1%) [6].

Actualmente el hule natural utilizado por la industria se obtiene principalmente mediante la extracción de la savia conocida como "Látex", del gran árbol forestal *Hevea brasiliensis* (Figura 2.1), que se presenta naturalmente en la región de la cuenca amazónica pero su cultivo se extiende en todo el mundo [7].



Figura 2.1 Árbol *Hevea brasiliensis* de donde se extrae el hule natural.

Otras de las plantas que producen este látex, pertenecen en su gran mayoría a las angiospermas dicotiledóneas, sin embargo también se encuentran en algunas familias de monocotiledóneas [8]. El látex se recoge en una serie de etapas que implican preservación, concentración, coagulación, deshidratación, secado, limpieza y mezclado las cuales permite obtener el hule y sus derivados para su utilización. [9]

Debido a su derivación natural, se vende en una variedad de grados basados en la pureza (color y presencia de materia extraña), viscosidad, estabilidad, resistencia a la oxidación y velocidad de curado. Los hules naturales modificados también están disponibles, con el tratamiento habitualmente realizado en la fase de látex [10]. Éstas incluyen:

1. Hule natural epoxidado (ENR).
2. Hule natural desproteínizado (DNR).
3. Incorporación de aceites.
4. Hule Heveaplus MG - Hule natural con cadenas laterales de poli (metacrilato de metilo) injertado.
5. hule natural termoplástico (TNR) - mezclas de hule natural y Polipropileno.

2.1.3 Composición y propiedades.

Los mejores tipos y grados de hule natural contienen al menos el 90% del hidrocarburo *cis*-1,4-poliisopreno (Figura 2.2), en mezcla con resinas naturales, proteínas, azúcares, etc. Con un peso molecular que varía de 1×10^5 a 2.5×10^6 y con un índice de polidispersidad (PDI) entre 3.1 y 4.5 lo cual depende de las condiciones de cultivo y edad el árbol [11,12]. Debido a su alta regularidad estructural, el hule natural tiende a cristalizar espontáneamente a bajas temperaturas. La cristalización a baja temperatura causa el endurecimiento, pero se puede invertir fácilmente calentando.

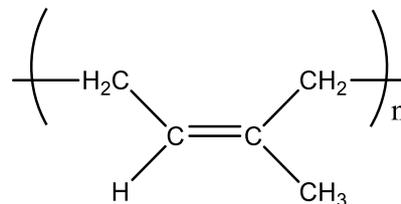


Figura 2.2 Estructura del hule natural (*cis*-1,4-poliisopreno).

El hule se clasifica como un elastómero el cual es capaz de recuperar su forma rápidamente después de ser estirado al menos dos veces su longitud a temperatura ambiente a cualquier humedad [13]. La estructura del caucho es una cadena con enlaces giratorios libres que permiten que el polímero cambien su longitud enrollándose o desenrollándose. Al estirar el hule experimenta una fuerza restauradora, que es de naturaleza entrópica, cuando se deja de aplicar la fuerza las cadenas del hule regresan a un estado más ordenado con entropía inferior [14]. Este efecto es la base de la elasticidad del hule.

El HN disponible comercialmente contiene lípidos neutros (2,4%), glicolípidos y fosfolípidos (1,0%), proteínas (2,2%), carbohidratos (0,4%), cenizas (0,2%) y otros compuestos (0,1%); estas impurezas provienen desde el proceso de coagulación del latex [15].

El hule natural es insoluble en agua debido a su naturaleza polimérica, y es soluble en diversos disolventes orgánicos como diclorometano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, aceites, keroseno, éter etc. Así mismo se puede dispersar en colorantes, aceites, resinas, ceras, negro de carbono entre otros. El hule natural sin entrecruzar sufre un proceso de hinchamiento antes de disolverse, este aumento puede darse desde 5 a 30 veces su tamaño [16].

2.1.4 Usos del hule natural.

El hule natural es ampliamente utilizado en procesos de fabricación para la industria mecánica, aeronáutica, médica, textil, farmacéutica y manufacturera; siendo la industria automotriz la principal consumidora de hule natural para la producción de llantas.

Más del 90% de hule natural se utiliza en los neumáticos de camiones grandes y de excavación que requieren baja acumulación de calor y máxima resistencia al corte, el resto se utiliza en una variedad de aplicaciones tales como mangueras, cintas transportadoras, telas, juntas, calzado, productos de ingeniería para soportes elásticos, componentes de absorción de choque a vibraciones y productos de látex tales como guantes y adhesivos [17].

2.1.5 Impacto ambiental.

Al igual que muchos plásticos el hule no sufre ataques de microorganismos presentes en el medio ambiente de manera significativa, razón por la cual su degradación llega a ser muy prolongada. Como consecuencia, grandes cantidades se desechan y se acumulan alrededor del mundo, lo que ocasiona serios problemas ambientales. Las alternativas que se le ha dado para tratar estos residuos son el reciclaje y el reusó para así obtener de nuevo materias para su utilización, entre los procesos más comunes se encuentran los métodos físicos como son métodos de trituración mecánica, criomecánicos, termo-mecánicos, microondas, ultrasonido, etc [18].

La mayoría de las industrias de recuperación de hule utilizan agentes químicos, entre los principales se encuentran los disulfuros orgánicos y mercaptanos de los cuales se han desarrollado y patentado muchos procesos [18-21].

El problema que tienen estos procesos es el costo que conllevan, (altos gastos energéticos) que en su mayoría llega a ser muy elevado y junto con el reusó, no llegan a cubrir todo el hule que se desecha y que como consecuencia, se sigue acumulando. El principal problema radica en el hecho de que la mayoría del hule natural y sintético presenta aditivos, estabilizantes y procesos de vulcanización que dificulta reciclaje.

2.2 Refuerzo.

2.2.1 Generalidades.

Los refuerzos también conocidos como rellenos (fillers), se pueden definir como partículas que se usan a menudo para mejorar el rendimiento y diversas propiedades de la matriz huésped. A lo largo del tiempo una gran cantidad de esfuerzos en investigación se han dedicado al desarrollo y el uso de diferentes refuerzos y en recientes años, con el desarrollo de los llamados nanorefuerzos (partículas con dimensiones nanométricas) los materiales muestran mejoras significativas en las propiedades físicas y mecánicas en relación con la matriz huésped sin refuerzo.

En el hule los refuerzos suelen ser un componente que se añaden para reducir el coste, aumentar la dureza, modificar el color y principalmente mejorar las propiedades térmicas y mecánicas del material, estos se pueden añadir ya sea en látex o en su forma de hule [22]. En el pasado estos no proporcionaban una mejora sobresaliente en sus propiedades, pero se notaban pequeñas modificaciones. Los refuerzos típicos suelen ser de arcillas, carbonato de calcio y dióxido de titanio. [17].

Entre los muchos refuerzos que existen, el negro de carbón es el agente de refuerzo más importante utilizado en la industria del hule y es el causante del color negro en las llantas. En las dos últimas décadas, la investigación se ha centrado en el desarrollo de otros agentes de refuerzo para reemplazar el negro de carbono en los compuestos de hule. Recientemente con el desarrollo de nuevos nanorefuerzos, se han logrado cambios significativos en las propiedades de este [23-27].

2.2.2 Nanorefuerzos.

Las matrices poliméricas reforzados con una pequeña cantidad de nanorefuerzos suelen ser llamados nanocompuestos poliméricos debido a la nanoestructura que presentan, ya que los nanorefuerzos le otorgan las dimensiones de nanómetros. Estos compuestos han mostrado resultados positivos a la hora de exhibir cambios en sus propiedades con respecto el polímero aislado. La incorporación de nanorefuerzos tales como arcillas de silicato laminadas y fibriladas, nanotubos de carbono, nanofibras, carbonato de calcio, óxidos metálicos o nanopartículas de sílice en elastómeros puede mejorar significativamente sus propiedades mecánicas, térmicas, dinámicas, eléctricas, de envejecimiento, de barrera, de adhesión y de retardante de llama. [28-31]. Estos nanorefuerzos también alteran significativamente el comportamiento reológico de los polímeros, incluso en cantidades bajas.

Las propiedades de los nanocompuestos dependen en gran medida de la estructura de las matrices poliméricas, de la naturaleza de los nanorefuerzos y del método por el cual se preparan los nanocompuestos. Se ha establecido que la dispersión uniforme de nanorefuerzos en matrices de hule es un requisito general para lograr las características mecánicas, reológicas y físicas deseadas [32,33].

Para fines de este trabajo se utilizara una montmorillonita modificada con octadecilamina como nanorefuerzo, para modificar las propiedades de los compuestos formados a partir del hule.

2.2.3 Arcilla (montmorillonita y montmorillonita modificada).

Las arcillas y los minerales arcillosos como la montmorillonita son ampliamente utilizados como nanorefuerzo del hule y de los plásticos debido a sus caracteres intrínsecamente anisotrópicos y su capacidad de hinchamiento. La montmorillonita es probablemente la más estudiada tanto en la academia como en la industria. En este trabajo se probó el uso de montmorillonita (MMT) y montmorillonita modificada (MMT-M), como refuerzo para los compuestos telequélidos propuestos.

La estructura cristalina de la montmorillonita (Figura 2.3) consiste en láminas bidimensionales obtenidas combinando dos láminas de sílice tetraédrica con Mg, Al o Fe para formar una estructura octaédrica de óxido metálico. Cada lámina (aproximadamente de 1 nm de espesor) está separada de la siguiente por una capa intermedia o una galería que contiene cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) que equilibran el exceso de carga negativa creada por una sustitución natural de algunos átomos que forman el cristal [24, 34, 35].

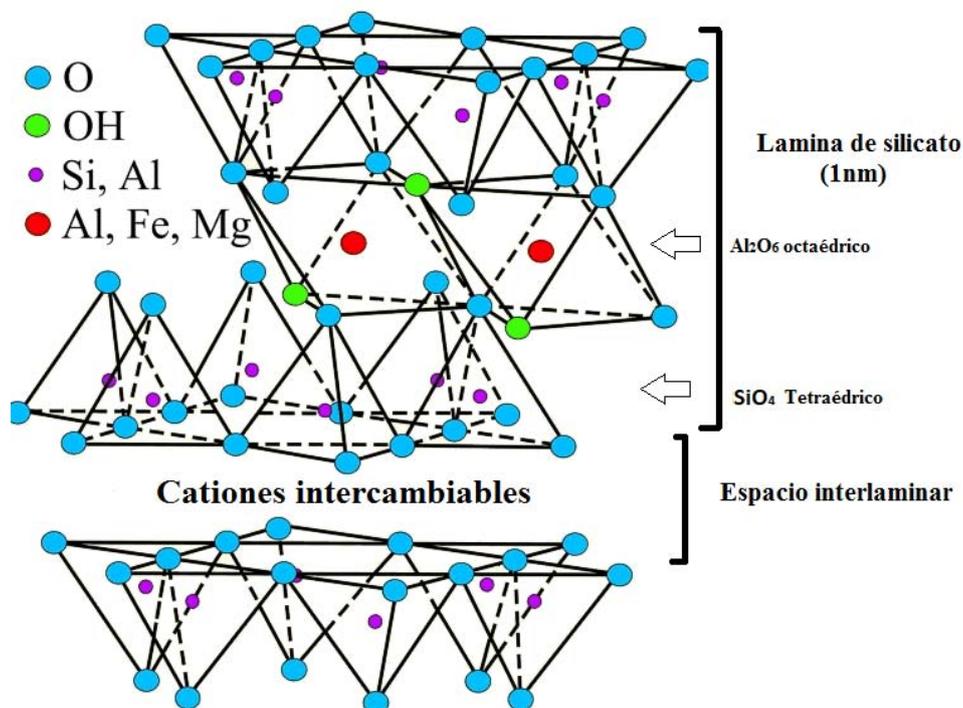


Figura 2.3 Representación de la estructura química de la montmorillonita.

Habitualmente, los cationes interlaminares se reemplazan por cationes alquilamonio, fosfonio o sulfonio, (figura 2.4) con esto se obtienen superficies hidrófobas produciendo así arcillas organofílicas, denominadas organo-arcillas [36], que son más compatibles con el polímero, con el fin de favorecer más la estabilidad con una matriz polimérica típica. Estos cationes voluminosos también tienen la ventaja de aumentar la distancia del espacio interlaminar, lo que favorece la interacción de moléculas más grandes con la arcilla. Si existen interacciones energéticamente favorables entre la arcilla modificada y el polímero, entonces las cadenas de polímero pueden insertarse entre las láminas lo que provoca un remplazo de los cationes orgánicos.

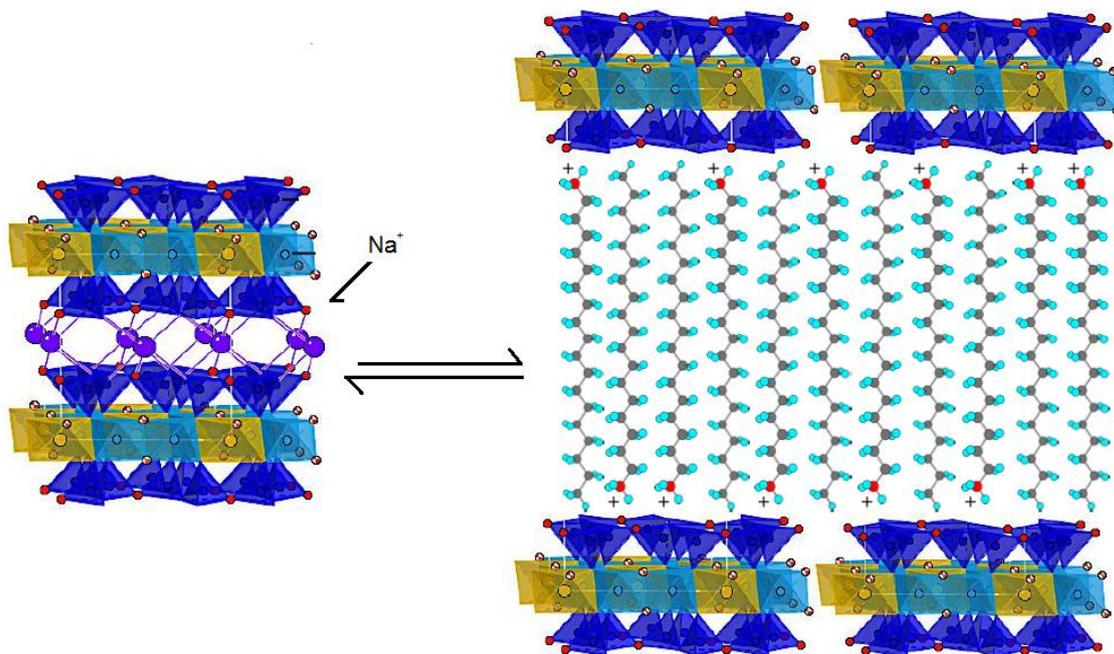


Figura 2.4 Esquematización del intercambio de cationes en el espacio interlaminar de la arcilla.

Los nanocompuestos con arcillas pueden ser sintetizados principalmente por tres métodos:

Método de intercalación en estado fundido: Este método involucra un calentamiento y agitación del polímero y una arcilla, hasta llevar al polímero por encima de su punto de ablandamiento, para que así el polímero pueda penetrar en las galerías de la arcilla.

Método en disolución: Para desarrollar este método se necesita el uso de un disolvente en donde el polímero sea soluble, por lo tanto el polímero que se encuentra en disolución, se introducirá entre las galerías de la arcilla, para posteriormente evaporar el disolvente y que el polímero permanezca dentro de la arcilla.

Método de polimerización *in situ*: En este método, la arcilla es hinchada con una solución de monómero, una vez que el monómero se a intercalado, se inicia la polimerización la cual ocurrirá dentro de las láminas de la arcilla.

2.2.4 Clasificación de nanocompuestos.

Dependiendo de cómo se mezclen la arcilla y el polímero, dos términos intercalados y exfoliación, se utilizan para describir las dos clases generales de nano-morfología que se pueden preparar a partir de su interacción (Figura 2.5).

Cuando no se presenta una interacción favorable entre la arcilla y el polímero se obtienen solo la mezcla con dimensiones micrométricas (a), las estructuras intercaladas (b) son estructuras de múltiples capas bien ordenadas en las que las cadenas de polímero extendidas se insertan en el espacio interláminar entre las láminas individuales de la arcilla, y el otro caso que se puede dar es la exfoliación (c) en el cual se producen estructuras que ya no mantiene el orden que se observa en los compuestos intercalados esto sucede cuando las láminas de arcilla individuales ya no están lo suficientemente cerca como para interactuar con los cationes de las capas adyacentes [37]. En los casos de los compuestos exfoliados, la separación entre capas puede ser muy grande, lo que conduce a que las láminas de arcilla pueden considerarse bien dispersas en el polímero.

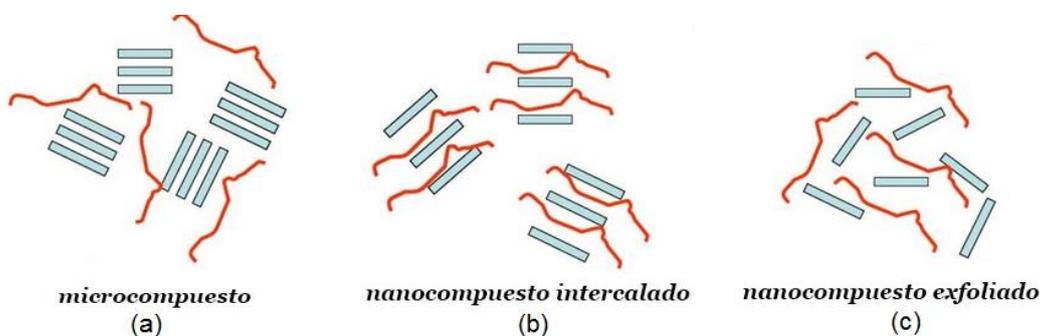


Figura 2.5 Diferentes estructuras que se pueden obtener de la interacción de la arcilla con una matriz polimérica. a) Mezcla, b) intercalación, c) exfoliación

Una de las formas más comunes para la caracterización de nanocompuestos con arcilla es por medio de mediciones de difracción de rayos X. Con esta técnica se puede medir la distancia interlaminar de la arcilla. Cuando esta distancia es mayor a la inicial, indica una separación de las láminas, lo cual se observa en nanocompuestos intercalados; por otro lado, los nanocompuestos exfoliados no muestran picos de difracción debido a la pérdida de registro estructural de las láminas y los grandes espaciamientos. [35].

Además de rayos X existen diferentes técnicas para determinar la estructura de los nanocompuestos poliméricos a base de partículas laminares, entre las más importantes se encuentran, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

La mejor situación que puede suceder al reforzar un polimérico, es el límite cuando el grado de exfoliación es máximo, cuando esto sucede los nanocompuestos exhiben mejoras importantes en varias propiedades incluso a contenidos de arcilla muy bajos (<10% en peso) [38,39]. En algunos casos se obtiene un híbrido entre las estructuras intercalada y exfoliada, coexistiendo cadenas de polímero intercaladas entre las láminas de la arcilla y laminillas exfoliadas.

Varios investigadores han informado de la posibilidad de preparar nanocompuestos poliméricos intercalados o exfoliados mediante diferentes métodos. Entre ellos se ha observado que el método de mezcla en solución, ha proporcionado los mejores resultados [39], por lo que en este trabajo se realizará el estudio con dicho método, este será descrito más adelante.

2.3 Metátesis.

2.3.1 Orígenes de la reacción de metátesis olefínica.

Las reacciones de metátesis olefínicas comenzaron hace más de medio siglo (figura 2.6). En 1957, Herbert S. Eleuterio de la compañía petroquímica *Dupont* observó la formación de polímeros insaturados a partir de norborneno, empleando óxido de molibdeno soportado en alúmina ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), en presencia de hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4). Por ese tiempo también se observó la formación de buteno y eteno a partir de propeno debido a la presencia de metales análogos al molibdeno y diez años más tarde, Nissim Calderón y colaboradores de la compañía *Goodyear Tire and Rubber* descubrieron la conexión entre ambas transformaciones proponiendo por primera vez el uso de la palabra metátesis [40], del griego $\mu\epsilon\tau\alpha$ (*meta*: cambio) y $\tau\eta\epsilon\sigma\iota\varsigma$ (*thesis*: posición) para describir ambos procesos.

En química, metátesis se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas, en química de olefinas describe el intercambio de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces, este proceso puede ocurrir en forma intermolecular o en una forma intramolecular.

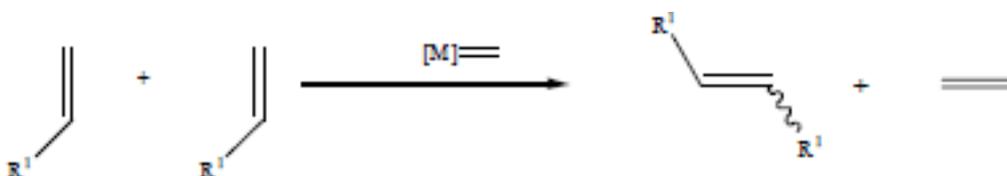


Figura 2.6 Esquema general de la reacción de metátesis.

2.3.2 Aplicaciones.

La gran importancia de la metátesis de olefinas se debe a sus aplicaciones en la síntesis de una cantidad variable de productos tales como plásticos, fármacos, productos naturales, hidrocarburos y química fina entre otros [41], a través de procesos que son más eficientes que los procesos tradicionales. La mayoría de polímeros obtenidos en procesos de metátesis son fabricados usando catalizadores en fase homogénea.

Como se mencionó existen infinidad de aplicaciones que se le pueden dar a las reacciones de metátesis de olefinas, algunos ejemplos se muestran a continuación.

El polinorborneno fue el primer polímero comercial producido, conocido con el nombre Norsorex®. Tlenkopatchev y colaboradores sintetizaron polímeros y copolímeros a partir de derivados de norborneno con propiedades de transporte de gases y de transporte iónico. [42-45].

En el ámbito de la farmacéutica por medio de reacciones de metátesis se logró la síntesis de BILN 2061 más conocido como Ciluprevir [46] el cuál es el primer inhibidor de la proteasa NS3 del virus de la hepatitis y ha mostrado efecto antiviral en humanos infectados.

2.3.3 Mecanismo.

Tras muchos años de estudio de diferentes grupos de investigación, y tras varios intentos de explicar el proceso de metátesis con diferentes propuestas de mecanismos de reacción, Hérison y Chauvin en 1971 propusieron que la metátesis de olefinas iniciaba con la formación de un carbene metálico que reacciona con la olefina para formar un intermediario metalociclobutano que posteriormente se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo carbene metálico, la figura 2.7 muestra el mecanismo sugerido por Chauvin y fue esta publicación la que esencialmente lo hizo merecedor de compartir el premio Nobel de química en 2005 [47]. Distintos grupos de investigación como los de Katz [48] y Grubbs [49] contribuyeron a apoyar dicho mecanismo basándose en sus evidencias experimentales. Cabe mencionar que ellos proponen a los metal-carbenos como *iniciadores* de la metátesis y no como catalizadores, puesto que nunca se recupera el reactivo inicial; no obstante el término de catalizadores fue el que finalmente predominó.

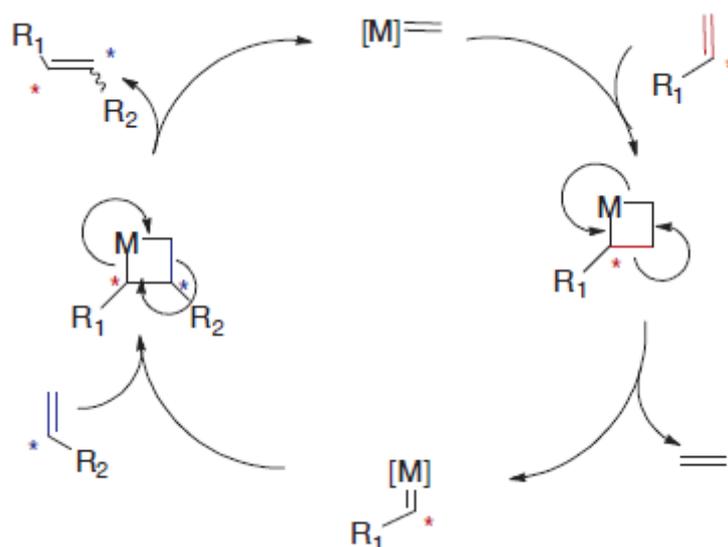


Figura 2.7 Mecanismo de Chauvin-Hérissón de la metátesis de olefinas.

Como se muestra en la figura 2.7 la iniciación comienza con la coordinación de un metal carbénico (que contiene un metal de transición) y una olefina. Subsecuentemente ocurre la formación del intermediario metalciclobutano, el cual se re-arregla para formar un nuevo metal-carbénico que mantiene la mitad de la olefina y al mismo tiempo, como subproducto se libera una nueva olefina que contiene la otra mitad de la olefina y del metal-carbénico original. Este paso se repite con la introducción de una segunda olefina que vuelve a generar el intermediario metalciclobutano al coordinarse con el nuevo metal-carbénico y esta vez se libera una nueva olefina que contiene las partes de las dos olefinas, este proceso continua hasta llegar a un equilibrio de productos y reactivos y que depende en gran medida de las olefinas utilizadas (tamaño, posición del doble enlace, estabilidad de los productos, grupos funcionales, impedimento estérico, concentración, formación de productos volátiles o insolubles). Las reacciones son generalmente reversibles y necesitan de catalizadores adecuados para llegar al equilibrio en tiempos cortos; El proceso de equilibrio real es complejo y el resultado final depende de las velocidades relativas de cada etapa de la reacción. [50].

Una de las principales características de la metátesis de olefinas es que el número de dobles enlaces se conserva en los productos de reacción.

2.3.4 Tipos de reacciones de metátesis.

La amplia versatilidad de las reacciones de metátesis se debe, a la presencia de diferentes tipos de metal-carbenos y la diversidad de olefinas disponibles, que da como resultado una variedad muy distinta de reacción [41], las más utilizadas se muestran en el esquema siguiente (figura 2.8):

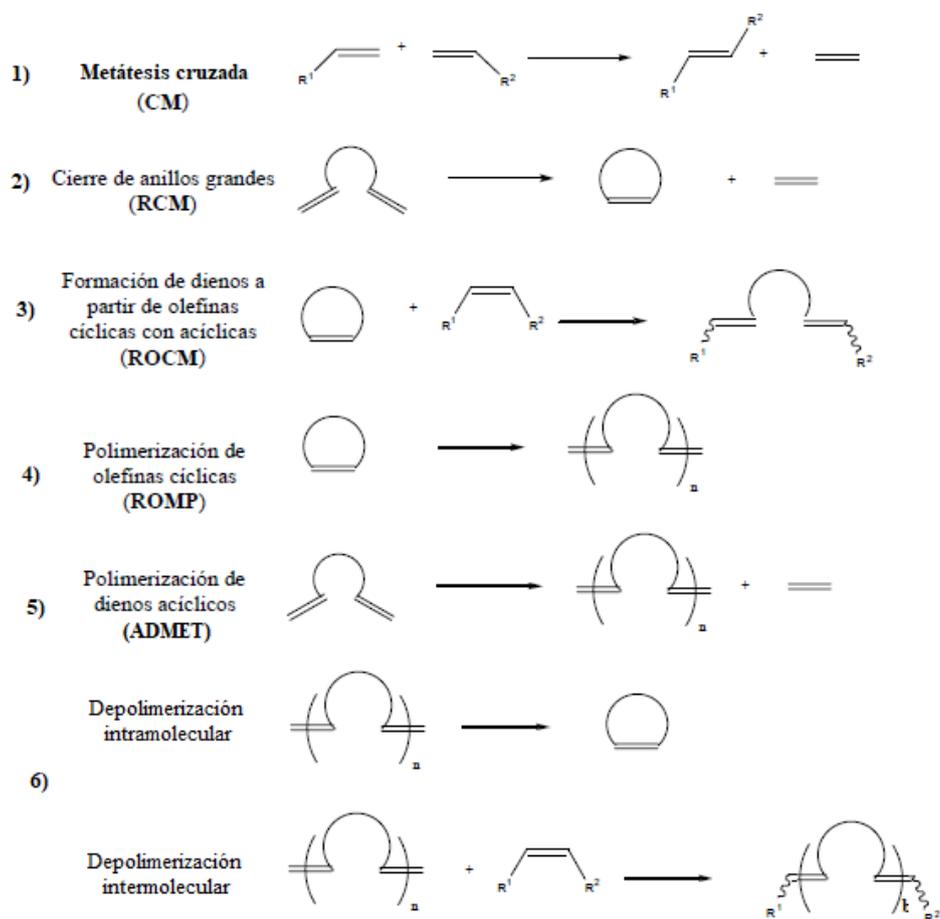


Figura 2.8 Diferentes tipos de reacciones de metátesis.

1. CM: Metátesis cruzada (*cross-metathesis*).

Intercambio de grupos entre dos olefinas acíclicas. Cuando las olefinas son terminales, la producción de etileno gaseoso actúa como fuerza impulsora, además se pueden obtener también los productos de la metátesis de una olefina consigo misma, a este proceso se le conoce como *self-metathesis*.

2. RCM: Metátesis por cierre de anillo (*ring closing metathesis*).

Cierre de anillos de baja tensión. Al igual que la CM la formación del etileno actúa como fuerza impulsora de la reacción.

3. ROCM: Metátesis cruzada por apertura de anillo (ring-opening cross metathesis).

Formación de dienos a partir de olefinas cíclicas con acíclicas, la alta tensión del anillo es clave para este proceso.

4. ROMP: Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ring opening metathesis polymerization).

Polimerización de olefinas cíclicas, se refiere a la formación de polímeros por la apertura de una olefina cíclica a través de un proceso de metátesis. Esta reacción es particularmente importante en la industria química.

5. ADMET: polimerización de dienos acíclicos (acyclic diene metathesis polymerization).

Es una reacción de policondensación a través de la cual olefinas terminales son transformadas en polímeros insaturados, formándose etileno como subproducto.

6. Depolimerización por metátesis vía intramolecular e intermolecular.

Las reacciones de depolimerización vía metátesis cruzada pueden ocurrir mediante dos rutas: Intermolecular e intramolecular, obteniéndose así un conjunto de oligómero formados por un número diferente de unidades monoméricas y ciclooligómeros. La reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular se realiza en presencia de una olefina lineal la cual actúa como en agente de transferencia de cadena (ATC) que permite controlar el peso molecular del polímero degradado, por medio de la relación olefina/polímero; a diferencia de la depolimerización intramolecular que no necesita la presencia de ATC y que suele ser una reacción secundaria en la polimerización vía metátesis.

Para el presente trabajo se utilizó el método de depolimerización intermolecular para la formación de compuestos telequéricos empleando tres diferentes agentes de transferencia de cadena (ATC).

2.4 Catalizadores de metátesis.

2.4.1 Generalidades de los catalizadores.

Los catalizadores de metátesis se caracterizan por ser compuesto tipo carbeno. Los carbenos de fórmula general R_2C : son moléculas generalmente inestables y de vida corta, por lo cual una de las formas de estabilizarlos es coordinarlos a un centro metálico [63]. El primer carbeno de un metal de transición reportado en la literatura fue sintetizado por Ernst Otto Fischer [64] en 1964 y se muestra en la figura 2.10. Aunque dicho compuesto no exhibió reactividad frente a alquenos, sin duda fue un paso para la síntesis de carbenos más activos. De todos los metales de transición, el molibdeno, el tungsteno y el rutenio han sobresalido como elementos claves para la preparación de catalizadores altamente activos y selectivos.

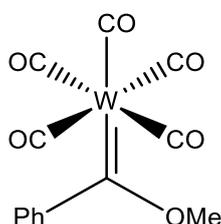


Figura 2.10 Carbeno de Ernst Otto Fischer.

Además de los carbenos tipo Fischer hay que destacar otro tipo de carbenos obtenidos por diferentes investigadores, en el figura 2.11 se muestran los tres catalizadores más usados.

El primero que se muestra fue desarrollado por Schrock y colaboradores [65], son complejos basados en Mo y W principalmente. El catalizador mostrado en **1** (figura 2.11) está compuesto por Mo como metal y la esfera de coordinación alrededor está conformada por dos ligandos alcóxidos, un ligando imido y el carbeno sustituido. Sin embargo, éste y otros carbenos diseñados posteriormente presentaban ciertas desventajas por su sensibilidad al oxígeno, humedad y a algunos grupos funcionales próticos, representando cierta limitantes en su uso.

La ventaja que presenta es, su alta actividad con una gran variedad de alquenos y es especialmente útil para la formación de sistemas estéricamente impedidos [66,67].

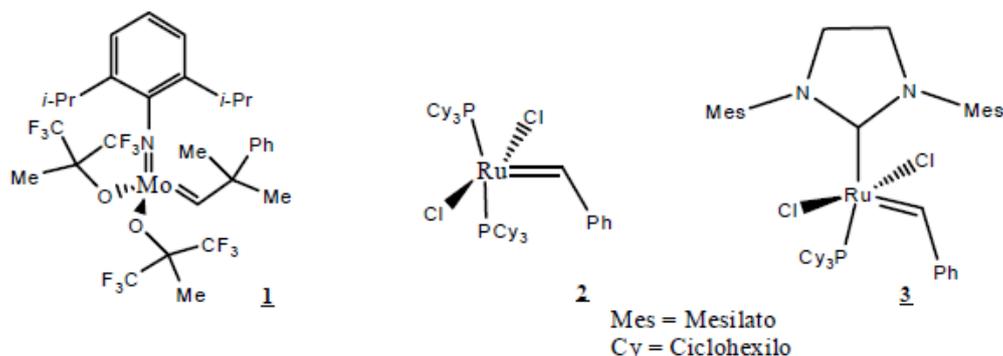


Figura 2.11 Principales catalizadores utilizados en reacciones de metátesis 1) catalizador de Schrock, 2) Catalizador de Grubbs de 1^a generación, 3) Catalizador de Grubbs de 2^a generación.

El segundo que se muestran **(2)** (figura 2.11) es el catalizador desarrollado por Robert H. Grubbs y colaboradores [68], quienes introdujeron un catalizadores basados en rutenio, el cual es más “robusto” o resistente a un mayor número de grupos funcionales y tiene un menor período de inducción, además, presenta una mayor estabilidad y resistencia a la descomposición en presencia de aire y humedad, es menos reactivo que **(1)** pero más barato; Actualmente este catalizador es conocido como el nombre de catalizador de Grubbs de primera generación.

Las evidencias mecanística obtenidas llevaron a concluir que el mecanismo de activación de los catalizadores con ligantes fosfina procedía a través de la disociación de una de ellas. Entonces se propuso que una manera de acelerar dicha disociación sería reemplazar una de las fosfinas por un ligando donante σ más fuerte, que favoreciera la labilidad del otro ligando fosfina.

Fue así como en 1999 diferentes investigadores, entre ellos Grubbs, Nolan y Herrmann [69-73] introdujeron un nuevo catalizador, en el cual se reemplazó uno de los ligantes fosfina por un ligante de tipo NHC **(3)** (figura 2.11).

Este carbeno mostró una actividad y estabilidad no vistas hasta ese momento, al igual que una notable tolerancia a muchos grupos funcionales, excepto aminas y nitrilos. A este tipo de carbenos con ligantes NHC se les llamó en la literatura como catalizadores de segunda generación [74] siendo casi tan activo como **(1)**.

El mismo año, 1999, el grupo de Amir Hoveyda en el Boston College reportó la síntesis de un nuevo carbeno [75] basado en el catalizador de Grubbs de primera generación, en donde se reemplazó uno de los ligantes fosfina por un ligante estirenil-éter, este catalizador es conocido hoy día como el *catalizador de Grubbs-Hoveyda de primera generación* (figura 2.12). Este nuevo carbeno mejora la actividad y estabilidad del catalizador de Grubbs de primera generación.

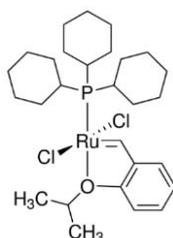


Figura 2.12 Catalizador de Grubbs-Hoveyda de primera generación.

Durante el año 2000 el mismo grupo de Hoveyda, reportó la síntesis de un catalizador análogo, pero con un ligando NHC en lugar de la fosfina. [76] A este nuevo carbeno se le ha llamado *catalizador de Grubbs-Hoveyda de segunda generación* (figura 2.13) , y ha mostrado una mejor reactividad frente a alquenos deficientes de electrones, tales como acrilonitrilos, alquenos fluorados, así como actividad para formar alquenos trisustituídos. Otras ventajas de este catalizador son su alta estabilidad frente al aire y humedad, al igual que su antecesor de primera generación.

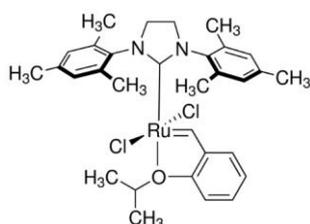


Figura 2.13 Catalizador de Grubbs-Hoveyda de segunda generación.

La tolerancia de los diferentes metales descritos en reacciones de metátesis ante diversos grupos funcionales se resume en forma de selectividad hacia reaccionar con la olefina en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Selectividad hacia la olefina para las diferentes metales utilizados en metátesis.

Ti	W	Mo	Ru
Acido	Acido	Acido	olefinas
Alcoholes	Alcoholes	Alcoholes	Acido
Agua	Agua	Agua	Alcoholes
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Agua
Cetonas	Cetonas	olefinas	Aldehídos
Esteres	olefinas	Cetonas	Cetonas
Amidas	Esteres	Esteres	Esteres
Olefinas	Amidas	Amidas	Amidas

↑
Selectividad

Fuente: Handbook of Metathesis [77]

2.5 Telequéricos.

2.5.1 Definición y aplicaciones.

Según la IUPAC, los polímeros telequéricos se definen como moléculas poliméricas con grupos terminales reactivos que tienen la capacidad de entrar en una polimerización adicional u otro tipo de reacciones (figura 2.14). Una alternativa sucede cuando la funcionalización de los extremos de las cadenas se realiza una vez que la polimerización posterior empieza.

El término telequérico fue propuesto originalmente por Ura-neck, Hsieh y Buck para polímeros de bajo peso molecular que portaban en sus extremos grupos funcionales [78].

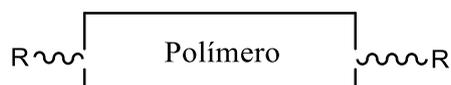


Figura 2.14 Representación esquemática de un compuesto telequérico donde R representa un grupo funcional.

Se puede considerar que un polímero es telequémico si contiene grupos terminales que reaccionan selectivamente para dar un enlace con otra molécula. Los telequémicos se pueden clasificar como telequémicos mono- o semi-, di-, tri- y multifuncionales (politelequémicos) [79], y esta se determina por la funcionalidad del telequémico que se define como:

$$f = \frac{\text{número de grupos funcionales}}{\text{número de cadenas en el polímero}}$$

Cuando f es cercano a dos en polímeros lineales se habla de que tiene un grupo funcional en cada extremo de la cadena.

En la comunidad científica de polímeros, el término telequémico se refiere comúnmente a un polímero lineal que tiene la misma funcionalidad en ambos extremos de la cadena. Cuando la cadena polimérica contiene dos grupos funcionales diferentes en los extremos, se denomina "hetetelequémico". A medida que el concepto de telequémico se está expandiendo desde polímeros bifuncionales lineales clásicos hacia otros tipos donde se variaba el número y las posiciones de los grupos funcionales y más importante la topología de las cadenas poliméricas (estrellas, dendríticos, multicíclicos, etc.), se necesitan nuevas clasificaciones y anotaciones. [80].

Uno de los temas principales en la ciencia de polímeros y materiales está en diseñar materiales funcionales con características que puedan satisfacer las necesidades tecnológicas actuales y los polímeros con grupos terminales han mostrado una gran importancia económica, debido a sus posibles aplicaciones como componentes en la síntesis de copolímeros de bloques, elastómeros termoplástica, redes de polímeros, tensioactivos, macromonómeros, etc (figura 2.15) [81].

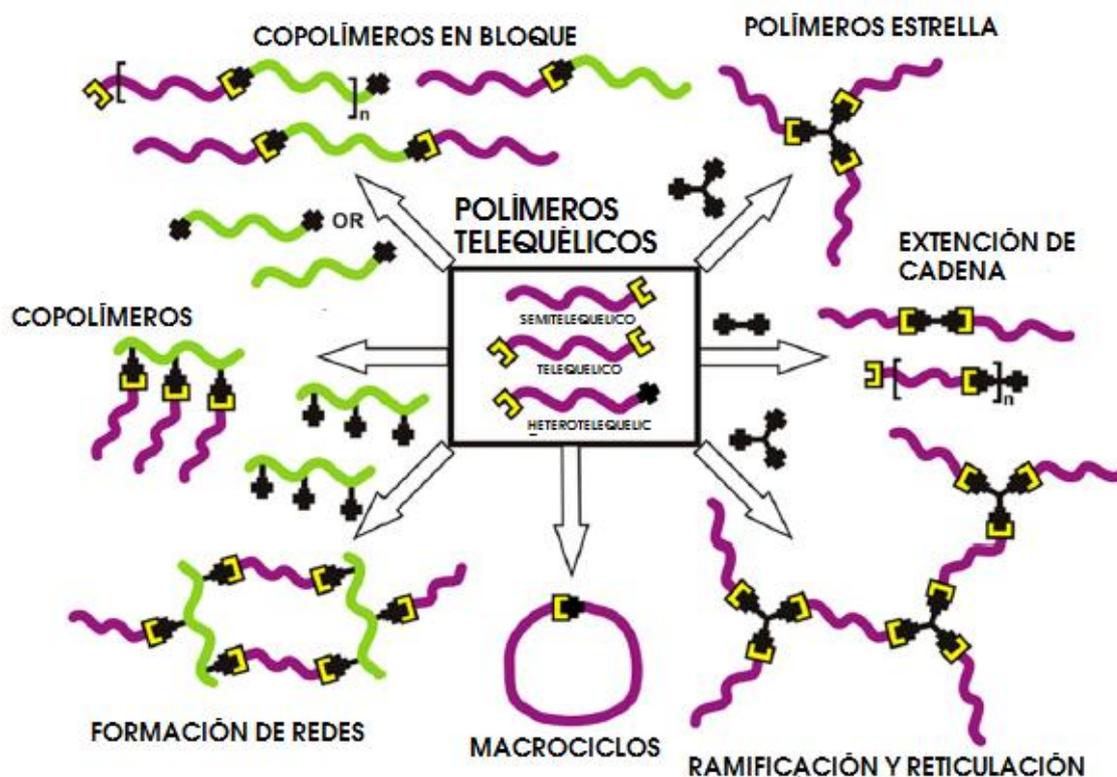


Figura 2.15 Reacciones comunes que son obtenidas por reacción de telequélidos.

El hule natural también ha servido como base para la formación de compuestos telequélidos, entre los más destacados se encuentran la formación de telequélidos de hule con grupos hidroxilo y carboxilo. Otros grupos terminales reactivos son bromo, cloruro, amina y vinilo. La naturaleza de los grupos terminales reactivos en los hules depende de los procedimientos de preparación [82].

2.5.2 Síntesis de polímeros telequélidos.

En la actualidad existen una gran variedad de métodos para la síntesis de telequélidos, como por ejemplo los métodos por radicales [83-86] entre los que destacan la polimerización por transferencia de átomos, polimerización mediada por nitróxido y polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, además también se encuentran reportados los métodos por polimerización aniónica [87] y catiónica [88].

Todos estos métodos ofrecen diferentes posibilidades con ventajas y desventajas, el reto de usar la metátesis como medio para la obtención de telequéricos, es ofrecer alternativas para la síntesis de oligómeros con funcionalidad muy cercana a 2 [89], y gracias al desarrollado de nuevos catalizadores con mayor tolerancia a grupos funcionales esto es posible.

2.5.3 Polímeros telequéricos vía reacciones de metátesis.

La metátesis de olefinas es una herramienta sintética la cual se puede aplicar para preparar polímeros telequéricos con estructuras controladas de forma precisa, pesos moleculares controlables, polidispersidades estrechas, y altos grados de funcionalización final [89].

Los procedimientos de polimerización y depolimerización de ADMET pueden usarse en la síntesis de oligómeros telequéricos. Algunos ejemplos reportados son la depolimerización de *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de un dieno, también se han preparado oligómeros telequéricos de *cis*-1,4-polibutadieno con grupos diéster, disililéter, borano y diimida mediante la despolimerización ADMET; Estos también al igual se ha aplicado a la síntesis de telequéricos del *cis*-1,4-poliisopreno (HN) [90-95].

2.5.4 Hidroxitelequelicos.

Los grupos funcionales hidroxido son difíciles de incorporar como grupos terminales debido a la poca tolerancia de los catalizadores a estos grupos, la cual es reportada como un fuerte interferente cuando el grupo hidroxilo está a menos de 5 carbonos de distancia del doble enlace [96], cuando se han utilizado alcoholes libres se han detectado la presencia de grupos aldehído terminales como subproducto de la reacción y la desactivación del catalizador (figura 2.16).

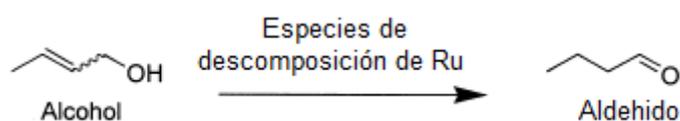


Figura 2.16 Formación de aldehídos por la desactivación del catalizador.

Para evitar este problema en diversos estudios han reportado la incorporación del grupo hidroxilo por medio de grupos protectores [95-99].

Una de las formas más comunes para la preparación de telequéricos la desarrollo el grupo de Grubbs [100], donde informó la síntesis de hidroxitelequéricos a partir de polibutadienos por reacciones tipo ROMP de 1,5-ciclooctadieno catalizado con rutenio en presencia de *cis*-1,4-*bis*(acetoxi)-2-buteno, seguido de una etapa de desprotección post-polimerización (figura 2.17). Este tipo de procedimiento donde se protege el grupo funcional desactivante para posteriormente en una segunda reacción desprotegerlo, se ha utilizado ampliamente para sintetizar diferentes tipos de polímeros con diversos grupos funcionales, de esta forma es posible preparar oligómeros con grupos funcionales terminales carboxil (-COOH), amino (-NH₂) e hidroxil (-OH).



Figura 2.17 Síntesis de hidroxitelequéricos empleando grupos protectores.

Se ha observado previamente que los catalizadores de rutenio bien definidos presentan menor actividad de metátesis en THF con respecto a disolventes tales como benceno o CH₂Cl₂ [101,102]. Pero posteriores investigaciones [103], donde se trabajó con reacciones tipo ROMP en presencia de alcoholes libres y catalizadores de segunda generación los cuales tienen una mayor tolerancia a la presencia de estos grupos funcionales, han mostrado un aumento de los rendimientos, además solo se observaron pequeñas cantidades de grupos terminales aldehído, donde se argumenta que el uso de THF como disolvente, ayuda a minimizar la isomerización a aldehídos y que parece alargar la vida del catalizador pero acostado de disminuir su actividad.

Como se mencionó anteriormente el empleo de telequéricos tiene una gran variedad de aplicaciones y en especial los oligómeros hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria ya que pueden ser empleados como adhesivos, aislantes o explosivos, además que son un componente clave en la síntesis de poliuretanos [104,105].

2.6 Poliuretanos.

2.6.1 Generalidades.

Desde su descubrimiento en los años 40 por Bayer [106], los poliuretanos (PU) se han convertido en uno de los seis materiales poliméricos sintéticos principales a nivel mundial.

Los poliuretanos se forman, de la reacción exotérmica entre un poliisocianato y un poliol (figura 2.18). Esta condensación, da lugar a la formación del enlace uretano.

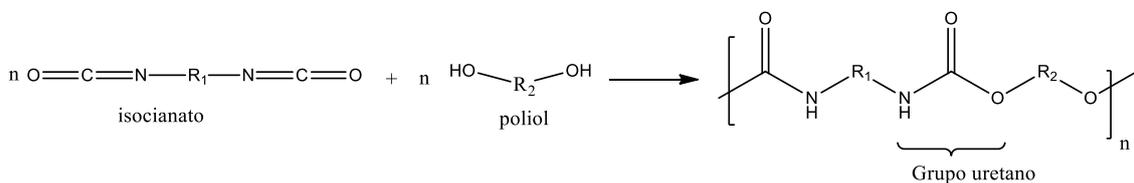


Figura 2.18 Reacción de formación de PU.

Las variaciones en el número de carbonos entre los enlaces uretano, así como la naturaleza de los sustituyentes, brindan características propias a cada polímero: desde lineal y rígido hasta ramificado y flexible. Los PU flexibles son ampliamente usados en espumas, elastómeros, adhesivos, selladores de alto rendimiento, pinturas, fibras, empaques, alfombras, partes automotrices, entre otros. Por su parte, los PU rígidos, cuya densidad es más elevada, son utilizados principalmente para el aislamiento térmico. [107].

Los elastómeros termoplásticos de poliuretano son procesados por moldeo por inyección y otros procesos usados para termoplásticos. Pequeños engranajes, sellos e incluso extensiones de guardabarros para automóviles pueden ser producidos por este medio.

Los polioles más utilizados tienen un esqueleto de poliéster o poliéter. Por otro lado se utiliza una amplia variedad de isocianatos, siendo el diisocianato de tolueno, el diisocianato de *m*-fenileno y el diisocianato de hexametileno los más frecuentes.

Seleccionando el tipo de reactivos es posible reacciones y estequiometría muy diferentes, lo que se ve reflejado en las propiedades se pueden adaptar para satisfacer una amplia gama de aplicaciones.

Se encontró que los PUs de polioles especialmente los poli-butadienos hidroxitelequélidos, presentan interés particular tanto en la industria como en la investigación debido a sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas [108]. Los poliuretanos formados a partir de hule natural pueden tener altas resistencias a la tracción, excelente resistencia al desgarramiento y buena resistencia a la abrasión de los productos químicos [17].

.

.

Capítulo III: Objetivos.

Objetivo general.

- Sintetizar nanocompuestos telequéricos renovables a base del hule natural en presencia de arcilla montmorillonita y arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina, mediante la degradación vía metátesis, empleando catalizadores metal-carbeno a base de rutenio en presencia de diferentes tipos de olefinas, tales como *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, 9-decen-1-ol y *cis*-2-buten-1,4-diol; que actuaran como agentes de transferencia, para obtener nanocompuestos con grupos terminales *bis*-hidroxi.

Objetivos particulares.

- Sintetizar telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi.
- Realizar la desprotección de los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi obtenidos de la degradación vía metátesis del hule natural y cambiarlos en medio básico a grupos *bis*-hidroxi.
- Obtener una caracterización completa y precisa de los los nanocompuestos telequéricos obtenidos por medio de ¹H-RMN, GPC, FT-IR, DRX y FE SEM.
- Establecer las condiciones de síntesis que permitan tener un control sobre la estructura y el peso molecular de los compuestos telequéricos con el fin de poder darles futuras aplicaciones.
- Estudiar los efectos de la arcilla montmorillonita y arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina en las propiedades de los nanocompuestos telequéricos.
- Establecer el efecto que tiene la arcilla en las reacciones de degradación vía metátesis.
- Realizar la síntesis de poliuretanos a partir de los nanocompuestos hidroxitelequéricos y toluen-2,6-diisocianato.

Capítulo IV: Hipótesis.

- La depolimerización vía metátesis del hule natural empleando olefinas con grupos terminales hidroxilo y catalizadores a base de rutenio darán como producto compuestos con grupos terminales hidroxilo (hidroxitelequéricos).
- La implementación de arcilla montmorillonita y arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina dentro de matriz polimérica proporcionará cambios en las propiedades térmicas de los productos.
- Se obtendrán mejor grado de exfoliación utilizando una arcilla montmorillonita modificada en comparación la arcilla montmorillonita sin modificar.
- Con el uso de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como agente de transferencia de cadena, será posible obtener nanocompuestos con grupos terminales *bis*-acetoxi, que podrán ser cambiados a grupos *bis*-hidroxi.
- Los compuestos hidroxitelequéricos podrán ser utilizados como materias primas para la síntesis de copolímeros en bloque y diferentes tipos de poliuretanos.

Capítulo V: Sección experimental.

5.1 Materiales y reactivos.

EL material utilizado a lo largo del proyecto se compone de: línea de vacío, rota vapor, agitadores magnéticos, tapones de hule, picetas, parrilla de calentamiento, baño de silicón, espátula, matraces de bola (25 mL, 50mL), balanza analítica, horno, termómetro, soporte universal, pinzas de tres dedos, matraces aforados (5ml), pipetas Pasteur, tubos de ensayo, vasos de precipitados (50 ml, 100ml), jeringas de vidrio (1 mL, 2 mL, 5mL), jeringas de plástico (1mL), filtros de PTFE (tamaño deporo de 0.45 μm), agujas metálicas para las jeringas, tubos para RMN, viales (3mL y 5mL).

En la tabla 5.1.1 tabla 5.1.2 se muestran los disolventes y reactivos utilizados

Tabla 5.1.1 Disolventes.

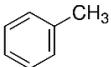
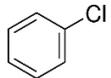
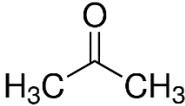
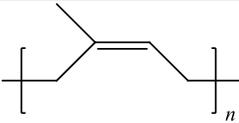
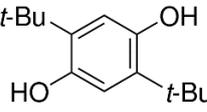
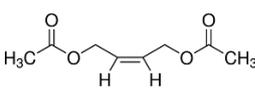
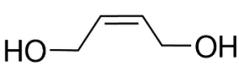
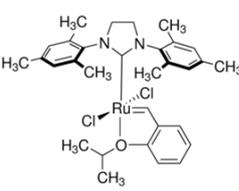
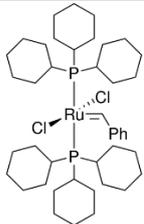
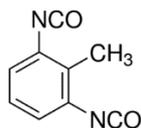
Nombre	formula	Temperatura de ebullición (°C)	Proveedor
Tolueno anhidro 98%		110-111	Sigma-Aldrich
Clorobenceno anhidro 99.8%		132	Sigma-Aldrich
Cloroformo	CHCl_3	60	Tecsiquim
Cloroformo-d	CDCl_3	60	Tecsiquim
1.2-dicloroetano	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	84	Tecsiquim
metanol	CH_3OH	65	Tecsiquim
Tetrahidrofurano anhidro 99.9% y grado HPCL		65-67	Sigma-Aldrich y Tecsiquim (HPCL)
Acetona (95.5%)		56	Sigma-Aldrich

Tabla 5.1.2 Reactivos.

Nombre	Formula	Peso molecular (g/mol)	Proveedor
Hule natural		68 (por monómero)	Plantaciones de AGORS en Guatemala.
poli butadieno		54 (por monómero)	Sigma-Aldrich
Ácido clorhídrico (37%)	HCl	36.50	Sigma-Aldrich
2,5-diterbutilhidroquinona (99%)		222.32	Sigma-Aldrich
Cis-1,4-diacetoxi-2-buten-1,4-diol (95%)		172.18	Sigma-Aldrich
Cis-2-buten-1,4-diol (97%)		88.11	Sigma-Aldrich
9-decen-1-ol (97%)	$H_2C=CH(CH_2)_7CH_2OH$	156.27	Sigma-Aldrich
Catalizador de alquilideno a base de rutenio (Hoveyda-Grubbs 2° gen) (97%) ^a		626.62	Sigma-Aldrich
Catalizador de alquilideno a base de rutenio (Grubbs 1° gen) (97%) ^b		822.96	Sigma-Aldrich
Metóxido de sodio	NaMeO	54	Sigma-Aldrich
Arcilla montmorillonita modificada 25-30 wt. % octadecilamina			Sigma-Aldrich
arcilla montmorillonita			Nanocor.Inc

Toluen-2,6-
diisocianato



174.16

Sigma-
Aldrich

^a Catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (1,3-bis- (2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno) dicloro (o-isopropoxifenilmetileno) rutenio (IV)).

^b Catalizador de Grubbs de primera generación (Bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV))

Todos los disolventes fueron utilizados sin purificación alguna y utilizados tal como se recibieron del proveedor Sigma Aldrich y Tecsiquim.

Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron del proveedor.

5.2 Equipos y mediciones.

A continuación se mencionan los equipos y procedimientos para la caracterización de los productos:

5.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

Se utilizó el equipo FT-IR Nicolet Modelo 6700 con una celda ATR de diamante como agente dispersante. Los espectros IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-400cm⁻¹. Se determinaron los grupos funcionales y la presencia de arcilla en los productos obtenidos por la degradación vía metátesis del hule natural, también se utilizó para la identificación de los poliuretanos obtenidos.

5.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón, ¹H-RMN.

Se utilizaron dos equipos para la implementación de esta técnica, el primero de ellos fue un espectrómetro VARIAN, modelo Unit Inova 300, operando a 300 MHz para ¹H y el segundo fue un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE III HD, y una sonda BBI 400Mhz SB 5mm con gradiente z, operando a 400 MHz para ¹H. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón utilizando una referencia de tetrametilsilano, ($\delta=0.00\text{ppm}$). Las muestras fueron disueltas en CDCl₃.

5.2.3 Difracción de Rayos-X (DRX).

La medición de difracción de rayos-X para los nanocompuestos se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-500, entre 2° y 70° en 2θ , a 25 mA, utilizando una radiación de un ánodo de cobre con una longitud de onda de 1.54 \AA , ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$), Los resultados obtenidos muestran las distancias interlaminares de las arcillas lo cual ayuda a determinar el grado de intercalación de los productos.

5.2.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad ($M_w/M_n = \text{PDI}$) de los productos obtenidos después de las reacciones de degradación vía metátesis fueron determinados por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), empleado un equipo Waters ALLIANCE modelo 501C. El agente eluyente requerido fue el tetrahidrofurano (THF) grado HPLC a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min y una temperatura de 35°C y como referencia, se utilizó el poliestireno monodisperso como curva de calibración.

Las muestras fueron preparadas con una concentración de 5 mg/mL para productos con pesos moleculares altos (mayor a $60,000 \text{ g/mol}$), 10 mg/mL para pesos moleculares entre ($5,000$ y $60,000 \text{ g/mol}$) y 25 mg/mL con pesos moleculares pequeños (menores a $5,000 \text{ g/mol}$) y antes de ser inyectadas al equipo fueron filtradas usando filtros millipore ($0.45 \text{ }\mu\text{m}$, de diámetro de poro).

5.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

A partir del análisis por DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), se utilizó un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Las determinaciones de la temperatura de descomposición (T_d) se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), y para ello se utilizó un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263. Las muestras se analizaron con una cantidad de muestra entre 3 - 15 mg , a una velocidad de calentamiento de 10°C/min , en atmósfera inerte (N_2). A través de esta técnica se determinó la degradación y estabilidad térmica de los productos.

5.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE SEM).

Para determinar la morfología de los nanocompuestos, así como para comprobar el grado de intercalación de la arcilla en los productos se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F JEOL, el cual consiste de una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica, proporciona aumentos desde 25X hasta 1,000,000X con 1 nm de resolución.

5.3 Síntesis de nanocompuestos telequéricos.

5.3.1 Síntesis de nanocompuestos telequéricos.

Para efectuar la degradación vía metátesis del HN se pesaron entre 0.5-1.5 g de hule, posteriormente este fue secado y purgado en una línea de vacío para así tenerlo bajo una atmosfera de nitrógeno, libre de humedad y oxígeno. Se adicionó un disolvente anhidro, hasta llegar a una concentración del 10% en masa, los disolventes utilizados fueron clorobenceno, tolueno y THF.

El ATC se adicionó con distintas relaciones molares (hule:ATC = 1:1, 1:2, 50:1, 100:1, 500:1) al matraz que contiene el HN y el disolvente, se dejó hinchar juntos por 24 hrs. En algunos casos se preparó una disolución de ATC en THF o clorobenceno cuando las cantidades a medir eran muy pequeñas.

Por otra parte se pesó la cantidad necesaria de catalizador en un matraz bola previamente seco y puesto en atmosfera de nitrógeno, luego se disolvió en un clorobenceno anhidro hasta llegar a una concentración de 2×10^{-5} mol/mL.

En otro matraz bola se midió la cantidad necesaria de arcilla (3, 5 y 10% de porcentaje de arcilla respecto al hule), el matraz fue secado y purgado en vacío y posteriormente puesto en atmosfera de nitrógeno.

Una vez pesada la arcilla y preparada la disolución del catalizador, esta última fue agregada al matraz con la arcilla y puesta en agitación por una hora, para posteriormente dejarla en reposo 23 hrs. La cantidad de catalizador agregada va en relaciones dobles enlaces (hule + olefina): catalizador de 500:1 y 1000:1.

Una vez pasadas las 24 hrs, se adicionó la mezcla de arcilla-catalizador, al matraz que contenía la mezcla de HN y ATC y fueron puestas en calentamiento y agitación por 24 hrs. La temperatura vario entre 50 y 80 °C dependiendo de la reacción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los compuestos nanototelequéricos fueron precipitados en una solución ácida (HCl) de metanol, con estabilizador (2,5-diterbutilhidroquinona), el metanol fue decantado y el producto fue lavado de nuevo con metanol.

Posteriormente los productos aislados, fueron secados a vacío y fueron pesados para determinar el rendimiento por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN (¹H), GPC, FT-IR, DRX y FE SEM.

Los catalizadores utilizados fueron: Catalizador de Hovyeda-Grubbs de segunda generación y catalizador de Grubbs de primera generación.

5.3.2 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir de *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno.

Una vez obtenido los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi, se prosiguió al cambio de grupos terminales *bis*-acetoxi por *bis*-hidroxi.

Primero se disolvió en un matraz bola el nanocompuesto telequérico (1 g) en 10 mL de THF anhidro y se dejó agitar a 0°C por 1 hr., después se le agregó lentamente 2.5 mL de una de disolución al 25 % de metóxido de sodio en metanol, luego de que la temperatura se estabilizara se dejó en agitación por 72 hrs a temperatura ambiente. La reacción se realizó en atmosfera de nitrógeno.

Después de las 72 hrs de reacción, el producto se precipitó en una disolución acida de metanol anhidro (0.01 mL de HCl concentrado por cada 12 mL de metanol), es importante el uso de metanol anhidro, para evitar reacciones violentas del metóxido de sodio que no haya reaccionado.

Una vez aislado el producto, éste es lavado dos veces más con metanol y posteriormente puesto a secar a vacío, y por último pesado para determinar el rendimiento de la reacción.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por caracterizados por RMN (¹H), GPC, FT-IR, DRX y FE SEM.

5.3.3 Síntesis de poliuretanos.

Para la síntesis de poliuretanos por un lado en un matraz bola se pesó el nanocompuesto hidroxitequéllico y se disolvió en la cantidad mínima de THF anhidro necesario (3mL para 0.3 g aproximadamente), y por el otro lado, en otro matraz bola se pesó el diisocianato en un exceso con respecto al hidroxitequéllico del 10%, posteriormente también fue disuelto en THF anhidro con una cantidad mínima de éste. Todo se realizó en atmosfera de nitrógeno.

Una vez que el hidroxitequéllico estuvo completamente disuelto, se adicionó la disolución del diisocianato y se dejó en calentamiento (60 °C) por 72 hrs. Para estas reacciones no se utilizó catalizador.

Una vez pasadas las 72 horas, el producto fue precipitado en metanol, el cual también elimina el exceso de diisocianato que no reaccionó. El producto se decantó y se lavó dos veces más con metanol.

Una vez aislado se seca en vacío y por último pesado para determinar el rendimiento de la reacción.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por caracterizados por ¹H-RMN, FT-IR y DRX.

Capítulo VI: Resultados y discusiones.

6.1 Caracterización y propiedades del hule natural.

Se han realizado muchos estudios sobre el hule y siempre es importante realizar una caracterización previa, debido a que su estructura y peso molecular dependen de la especie del árbol del que se obtiene, la época del año en la que es extraído el látex, el tipo de suelo en el cual crece el árbol del hule, entre otros factores [11,12].

El hule natural (HN) fue obtenido de las plantaciones de AGROS en Guatemala. La caracterización del HN fue realizada en estudios previos [53, 59, 95] donde se determinó su peso molecular inicial, así como se confirmó su estructura (*cis*-1,4-polisopreno), el hule natural se caracterizó por resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopia de infrarrojo FT-IR y mediante pruebas de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico. Los resultados se muestran en la tabla 6.1.1 y en la figura 6.1.1.

Tabla 6.1.1 Resultados de la caracterización del hule natural.

propiedad	Valor
Peso molecular M_w	2.72×10^6 g/mol
Peso molecular M_n	1.78×10^6 g/mol
PDI	1.50
Temperatura de transición vítrea	-62.21 °C
Temperatura de inicio de descomposición	350 °C

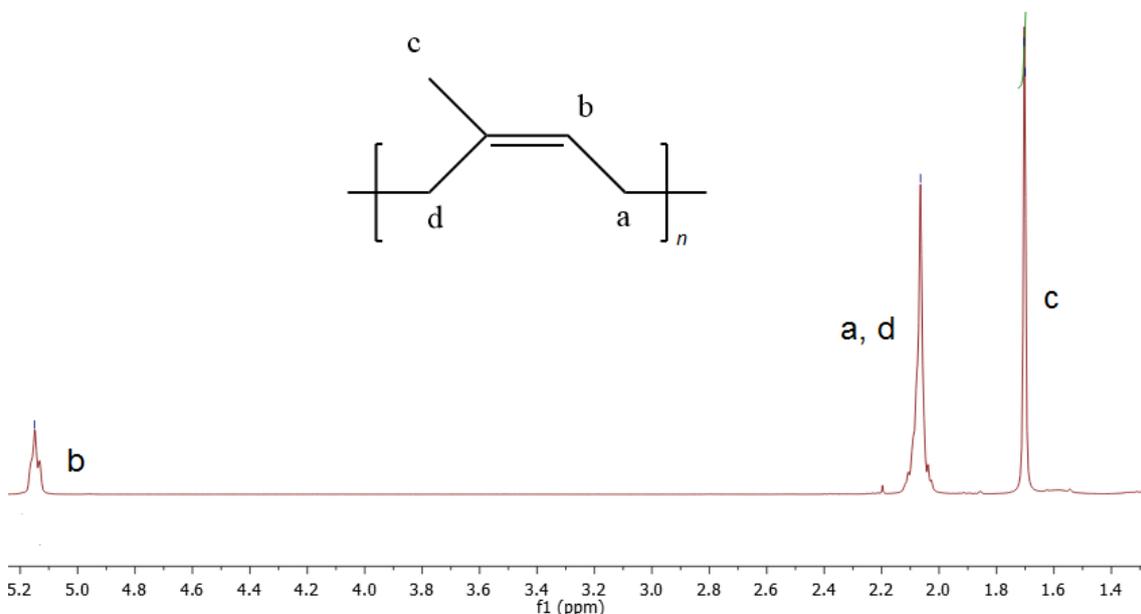


Figura 6.1.1 Espectro de ^1H -RMN (400MHz, CDCl_3 , TMS) del hule natural.

Se verificó la estructura del HN con el espectro de ^1H -RMN (Figura 6.1.1), donde aparecen las señales características del compuesto, la señal b ($\delta=5.15$ ppm, $\int=1\text{H}$) corresponde a al protón olefínico, la señal b y c corresponde a los protones de los grupos metilenos ($\delta=2.03\text{ppm}$, $\int=4\text{H}$) y la señal a al grupo metilo ($\delta=1.67$ ppm, $\int=3\text{H}$). El hule tiene una estructura mayor al 99 % *cis*-1,4-poliisopreno.

6.2 Degradación del hule natural vía metátesis.

En el capítulo II se mencionaron los diferentes métodos que se han investigado en la síntesis de telequéricos. Entre estos métodos se encuentra la degradación vía metátesis cruzada de polímeros insaturados en presencia de un agente de transferencia de cadena (ATC), ya que es una metodología que permite controlar el peso molecular y la estructura de los productos formados, además de ser ambientalmente amigable puesto que puede llevarse a cabo a condiciones de reacción moderadas, además de poderse realizar en masa o con muy poco disolvente.

En esta sección se estudió la degradación del hule natural obtenido de árboles de *Hevea brasiliensis* de la regione de Guatemala.

Para efectuar las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del HN, se empleó el catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación, a excepción de dos reacciones que se realizaron con catalizador de Grubbs de primera generación (reacción 1 y 2), estos catalizadores se disolvieron en clorobenceno anhidro o tolueno anhidro a una concentración molar [2×10^{-5} mol/mL].

6.3 Síntesis de nanocompuestos telequéricos empleando la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como agente de transferencia de cadena (ATC).

En la figura 6.3.1 se muestra la reacción general de la obtención de nanotelequérico con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC.

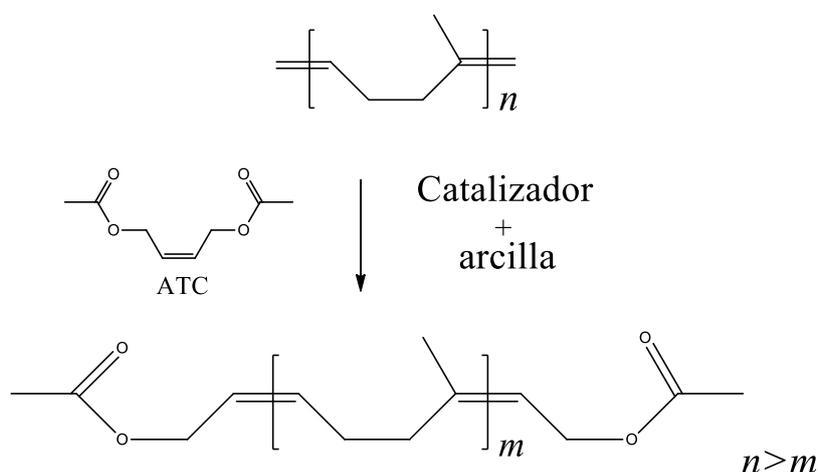


Figura 6.3.1 Degradación vía metátesis del HN empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio y arcilla.

Las reacciones se realizaron en atmósfera inerte (N_2) a 50°C , el procedimiento experimental se describe en el capítulo V, sección II, con un tiempo de reacción de 24 h, utilizando clorobenceno anhidro como disolvente en un concentración de 10% m/m, y una relación dobles enlaces (polímero + olefina): catalizador = 500:1, excepto en las reacciones 9 y 10 donde se utilizó una relación 1000:1 de catalizador, que se realizaron prácticamente sin disolvente, el único disolvente presente en la reacción fue el proveniente de la disolución del catalizador. Las reacciones se realizaron con un porcentaje de arcilla que va del 3% al 10% en masa con respecto al hule (%m/m), probando dos tipos de arcillas (montmorillonita sin modificar y montmorillonita modifica con octadecilamina).

En la tabla 6.3.1 se muestran los resultados de las reacciones con pesos moleculares obtenidos por GPC, utilizando la olefina *cis*-1,4- diacetoxi-2-buteno como ATC. También se muestran los espectros de ¹H-RMN de las reacciones 1,4, 5 y 9 (figuras 6.3.2, 6.3.3, 6.3.4) y los espectros de infrarrojo de las reacciones 1 y 8 (figura 6.3.5).

Tabla 6.3.1 Degradación del HN vía metátesis utilizando catalizadores metal-carbeno a base de rutenio, en presencia de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC.

No.	Tipo de arcilla	Arcilla (%)	[HN]:[ATC]	M_n teórico	GPC		Rend. (%)
					M_n	PDI	
1 ^a	MMT	3	50:1	3572	101,637	1.9	99%
2 ^a	MMT-M	3	50:1	3572	104,322	1.9	98%
3 ^b	MMT	3	100:1	6972	7,388	1.4	96%
4 ^b	MMT-M	3	100:1	6972	10,901	1.5	99%
5 ^b	MMT	5	100:1	6972	8,329	1.6	95%
6 ^b	MMT-M	5	100:1	6972	7,978	1.6	99%
7 ^b	MMT	10	100:1	6972	8,401	1.7	97%
8 ^b	MMT-M	10	100:1	6972	6,346	1.5	98%
9 ^b	MMT-M	5	50:1	3572	4,891	1.9	90%
10 ^b	MMT-M	5	500:1	34172	21,085	2.0	95%

^aCatalizador de Grubbs de 1^a generación (reacción 1 y 2), ^bCatalizador de Hoveyda-Grubbs de 2^a generación (reacciones 3-11) arcilla montmorillonita (MMT), arcilla montmorillonica modificada con octadecilamona (MMT-M), pesos moleculares (M_n) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por GPC usando THF grado HPLC como disolvente y calibrado previamente con estándares de poliestireno monodisperso, rendimiento (Rend.) de oligómeros aislados, calculados por gravimetría, reacciones 1-8 efectuadas con disolvente, las reacciones 9 y 10 se realizaron sin disolvente, [HN]:[ATC] (relación molar [C=C] del HN y el ATC). Todas las reacciones se llevaron a 50 °C.

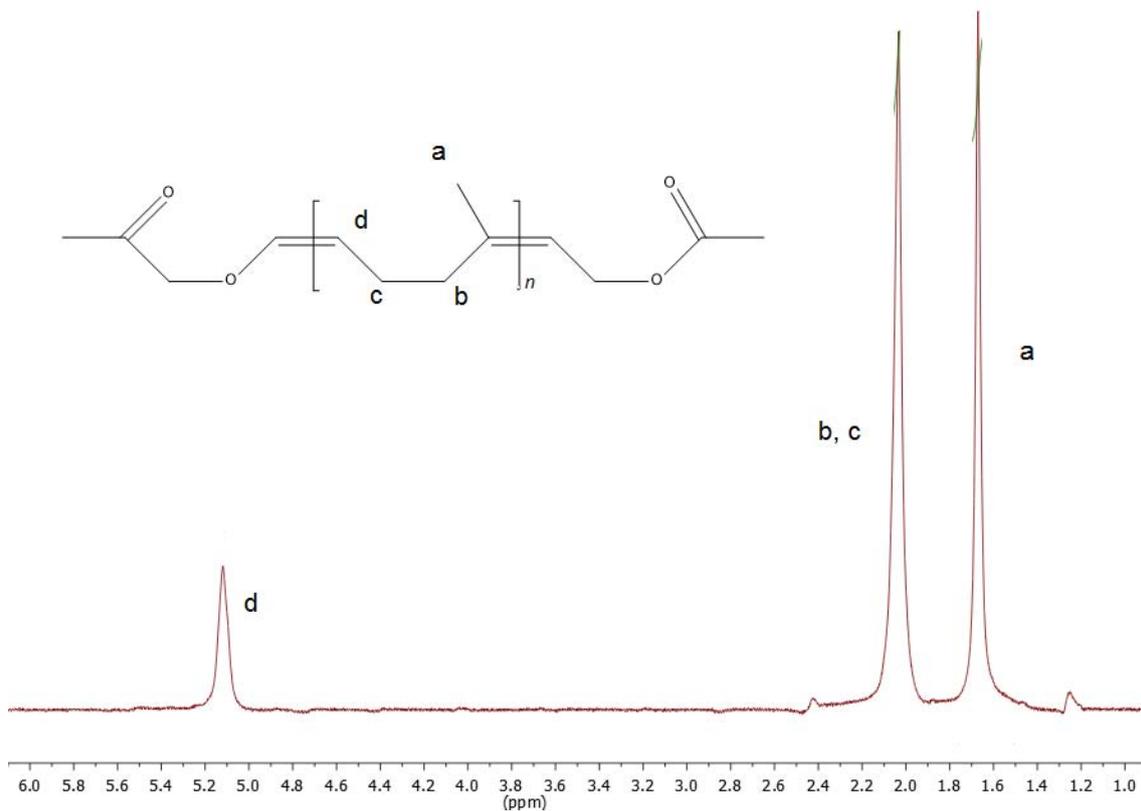


Figura 6.3.2 Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, reacción 1.

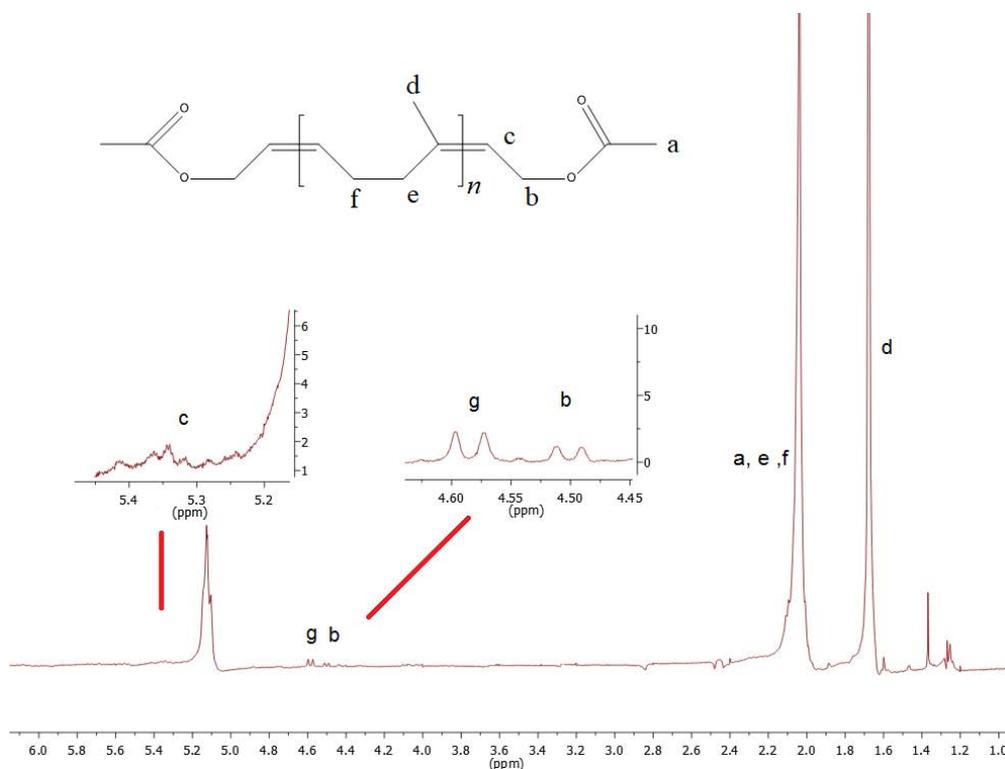


Figura 6.3.3 Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, reacción 4.

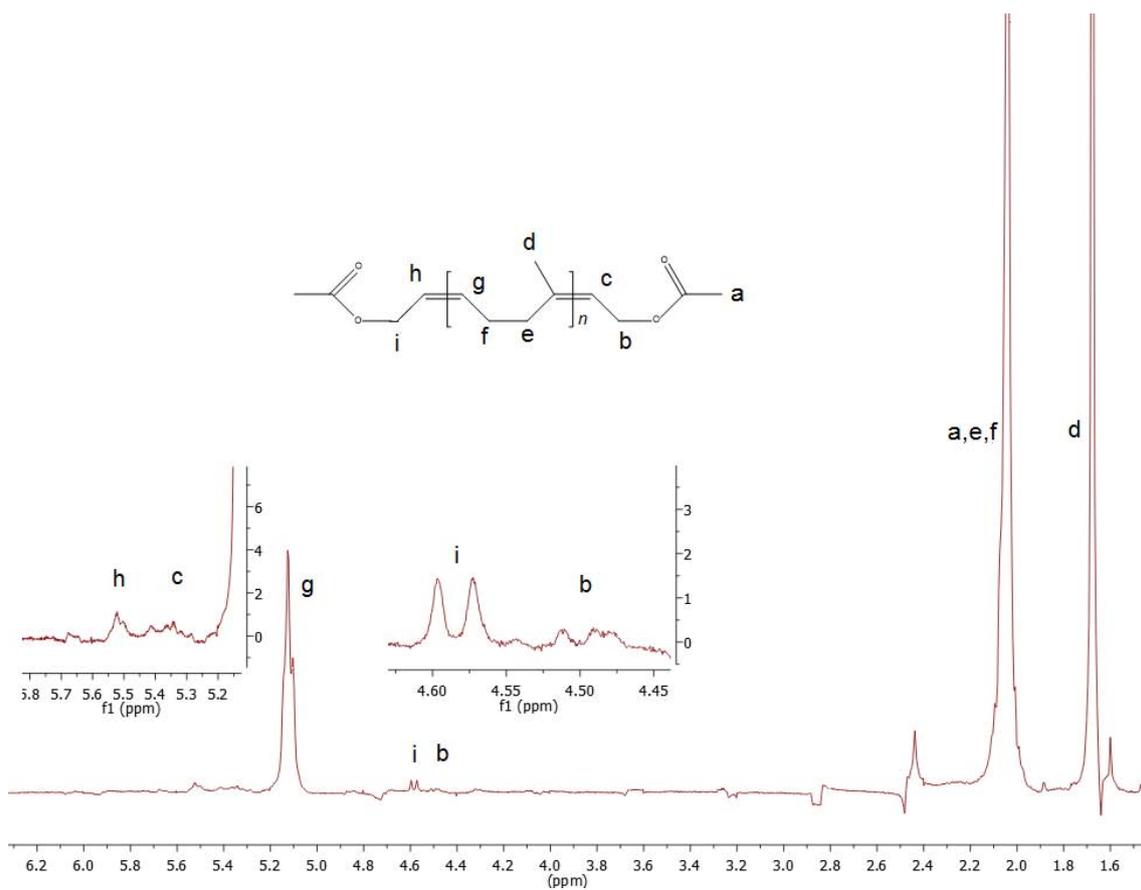


Figura 6.3.4 Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, reacción 5.

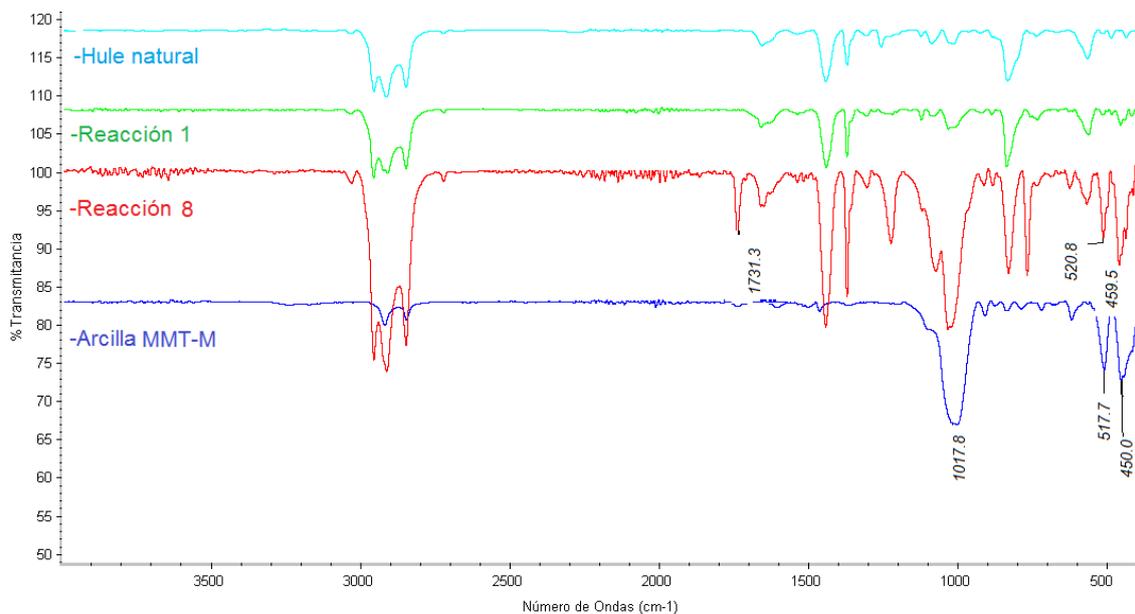


Figura 6.3.5 Espectro de FT-IR del hule natural, arcilla MMT-M y de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno de las reacciones 1 y 8.

Las reacciones 1 y 2 (tabla 6.3.1) se realizaron con catalizador de Grubbs de 1^a generación, y de acuerdo a los resultados no se observa un control del peso molecular de los productos telequéricos ya que se esperaban pesos moleculares por debajo del obtenido (3572 g/mol), pero se logró degradar el HNT teniendo pesos moleculares cercanos a 100.000 g/mol. Esto se debe a que el catalizador de primera generación muestran una energía de activación hacia la metátesis hule mucho mayor que el catalizador de Grubbs de segunda generación, lo que dificulta este proceso de degradación [62].

Para las reacciones 3 a 10 se utilizó catalizador de Hoveyda-Grubbs de 2^a generación en donde se observa un control sobre el peso molecular a relaciones bajas de hule y olefina (1:50 y 1:100) obteniéndose productos con pesos similares a los esperados, por otro lado cuando esta relación fue mayor (1:500) no se aprecia un control del peso molecular, una de las posibles causas de esta situación es la reacción secundaria de formación de oligómeros cíclicos vía metátesis intramolecular del hule que parece tener una mayor influencia sobre la reacción y que se refleja en la disminución del peso molecular por encima del esperado, lo cual habla de la alta actividad de catalizador en estas condiciones de reacción.

En todos los casos se observó un control de la polidispersidad manteniéndose por debajo de 2.0, aun sin disolvente (reacción 9 y 10).

En todas las reacciones se obtuvieron rendimientos mayores al 90 % (calculado por gravimetría de acuerdo al por ciento de telequéricos aislados).

Al parecer el uso de arcillas en las reacciones no afecta el proceso de degradación, ya que no se aprecia una diferencia significativa entre el uso de las arcillas MMT y MMT-M en el peso molecular.

Los espectros de resonancia mostrados son los más representativos de las reacciones realizadas y sirven como ejemplos para esta discusión.

Para la reacción uno (figura 6.3.2), no se observa las señales correspondientes a los grupos terminales acetoxi tanto en resonancia magnética de protón como en infrarrojo, al igual que sucede para la reacción dos, esto se explica principalmente por el peso molecular de los productos obtenidos, al ser este bastante elevado (mayor a 100,000 g/mol) las señales de

los grupos terminales no son detectadas y por tanto no se puede decir con certeza si la olefina está participando en la reacción o la disminución del peso molecular es debido a reacciones secundarias, lo que se puede decir es que el catalizador muestra una menor actividad como se reporta en trabajos anteriores [53, 59, 95] en comparación del catalizar de Hoveida-Grubbs de segunda generación.

Para las reacciones 3 a 10 se observan las señales características de los grupos terminales acetoxi, en resonancia magnética de protón se observa las señales del grupo metileno ($\delta=4,6$ y 4.5 ppm), la señal que corresponde al protón de del doble enlace ($\delta=5.3-5.4$ ppm), la señal del metilo queda oculta bajo las señales del hule natural ($\delta\approx 2.0$ ppm).

Como se muestra en la tabla 6.3.1 los resultados obtenidos en las reacción 9 y 10 donde no se utiliza disolvente no parecen tener cambios significativos en los pesos moleculares obtenidos, la degradación sucede como se esperaba, lo cual nos habla de la buena eficiencia y participación en las reacciones de metátesis de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC.

Otra forma para identificar de manera cualitativa la presencia de grupos funcionales y de la arcilla en la matriz es la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, la cual es una técnica sencilla pero ofrece resultados confiables. Se utilizó esta técnica para confirmar la incorporación de los grupos terminales de los productos y para evaluar la posible presencia de arcilla en los compuestos.

En el espectro de infrarrojo (figura 6.3.5) se observa claramente la señal característica del grupo funcional carbonilo (1740 cm^{-1}) perteneciente al grupo acetoxi lo cual ayuda a confirmar la presencia de los grupos terminales en los oligómeros formados, esta señal también se observa en las reacciones 3 a 10.

Es ese mismo espectro de infrarrojo se detectó que para las reacciones donde se utilizó montmorillonita modificada se identifican las señales características de la arcilla Si-O (1000-1040), Al-O (515-5,20) y Mg-O (465-455 cm^{-1}), además las señales del grupo amino que aparecen cerca de 3250 cm^{-1} desaparecen, lo cual indica que esta arcilla está interactuando de manera positiva con el producto (reacción 8) a diferencia de las montmorillonita sin modificar la cual no se observa en los productos (reacción 1), de la misma tendencia se muestra en las demás reacciones.

6.4 Síntesis de nanocompuestos telequímicos empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

En la figura 6.4.1 se muestra la reacción general para de la obtención de nanotelequímico utilizando la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol como ATC.

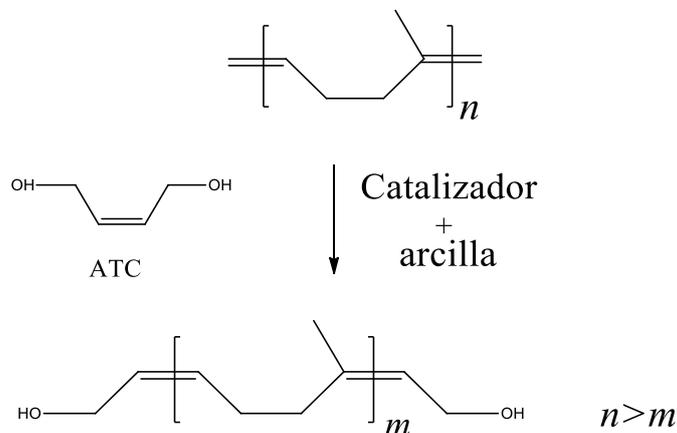


Figura 6.4.1 Degradación vía metátesis del HN empleando *cis*-2-buten-1,4-diol como ATC, en presencia del catalizador metal-carbeno a base de rutenio y arcilla.

En la tabla 6.4.1 se muestran la reacción 11 se realizó a 50°C y bajo las mismas condiciones que las reacciones 1 a 8, para las reacciones 12 a 14 se cambió la temperatura de reacción a 80 °C y se realizaron sin disolvente, para la reacción 15 se mantuvo la temperatura de 80°C pero esta vez se utilizó tolueno anhidro como disolvente al 10% m/m y para las reacciones 16 a 19 se cambió el disolvente a tetrahidrofurano anhidro (THF) y se mantuvo la reacción a 50 °C.

Las reacciones se realizaron con un porcentaje de arcilla que va de 3 al 5 %m/m con respecto al hule, utilizando únicamente montmorillonita modifica, por lo discutido en la sección anterior, a excepción la reacción 11 donde se utilizó arcilla montmorillonita sin modificar; en la reacción 19 no se utilizó arcilla.

En la reacción 17 se utilizó *cis*-1,4-polibutadieno en lugar de hule natural para observar el efecto de la ausencia del grupo metilo del hule natural en la degradación de este tipo polímero.

En la tabla 6.4.1 se muestran los resultados de las reacciones con pesos moleculares obtenidos y comparados contra los teóricos, utilizando la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol. También se muestran los espectros de ¹H-RMN de las reacciones 11, 15, 17 y 19 (figuras, 6.4.2, 6.4.3, 6.4.4 y 6.4.5) y los espectros de infrarrojo de las reacciones 11 y 19 (figura 6.4.6).

Tabla 6.4.1 Degradación del HN vía metátesis utilizando catalizadores metal-carbeno a base de rutenio, en presencia de olefinas *cis*-2-buten-1,4-diol como ATC.

No.	Tipo de arcilla	Arcilla (%)	[HN]:[ATC]	Temperatura °C	<i>M_n</i> teórico	GPC		Rend. (%)
						<i>M_n</i>	PDI	
11 ^c	MMT	3	100:1	50	6888	34,992	2.3	91%
12 ^s	MMT-M	5	1:1	80	156	24,240	3.5	90%
13 ^s	MMT-M	5	10:1	80	768	45,734	3.2	89%
14 ^s	MMT-M	5	1:2	80	156	49,322	3.0	95%
15 ^T	MMT-M	5	1:1	80	156	37,652	3.0	94%
16 ^{THF}	MMT-M	5	500:1	50	34088	76,210	2.0	93%
17 ^{THF}	MMT-M	5	100:1	50	5488	13,634	1.8	86%
18 ^{THF}	-	0	5:1	50	428	46,703	2.1	95%
19 ^{THF}	MMT-M	5	5:1	50	428	42,141	2.1	94%

Todas las reacciones se realizaron con catalizadores de Hoveyda-Grubbs de 2^a generación, arcilla montmorillonita (MMT), arcilla montmorillonica modificada con octadecilamona (MMT-M), pesos moleculares (*M_n*) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por GPC, rendimiento (Rend.) de oligómeros aislados, calculados por gravimetría, ^c clorobenceno, ^s sin disolvente, ^{THF} tetrahidrofurano, [HN]:[ATC] (relación molar [C=C] del HN y el ATC). Las reacciones 11, 16, 17, 18, 19 se llevaron a 50 °C, las demás se llevaron a 80 °C. la reacción 17 se realizó con *cis*-1,4-polibutadieno

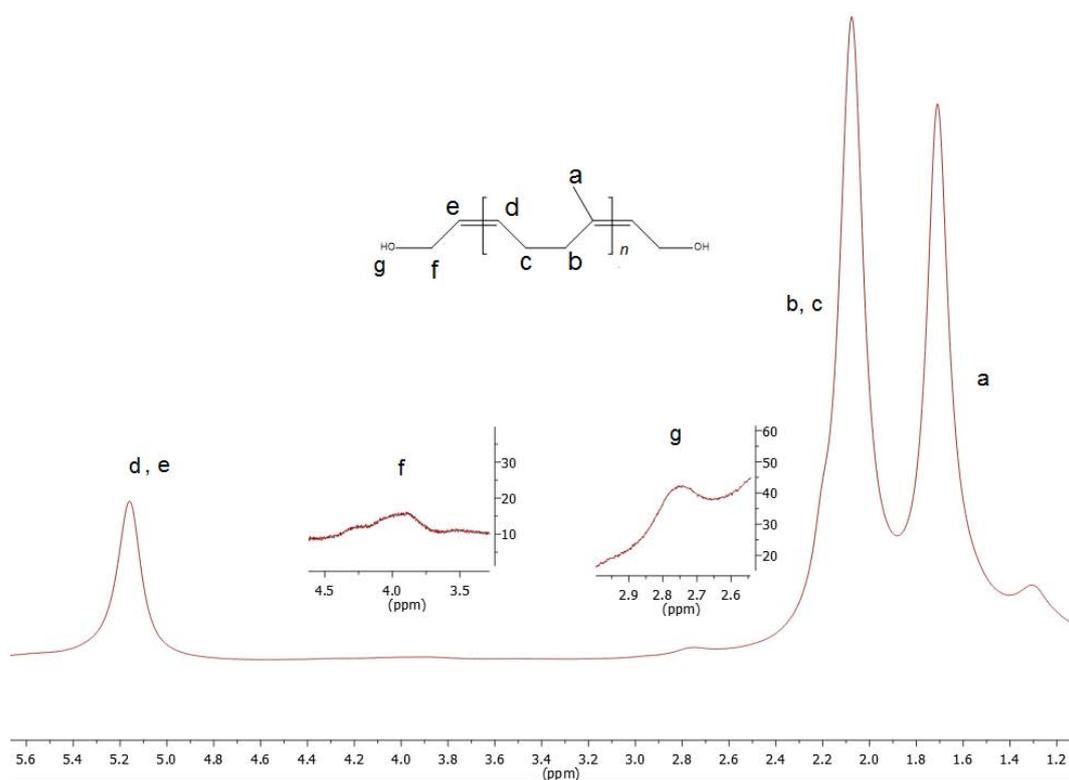


Figura 6.4.2 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol, reacción 11.

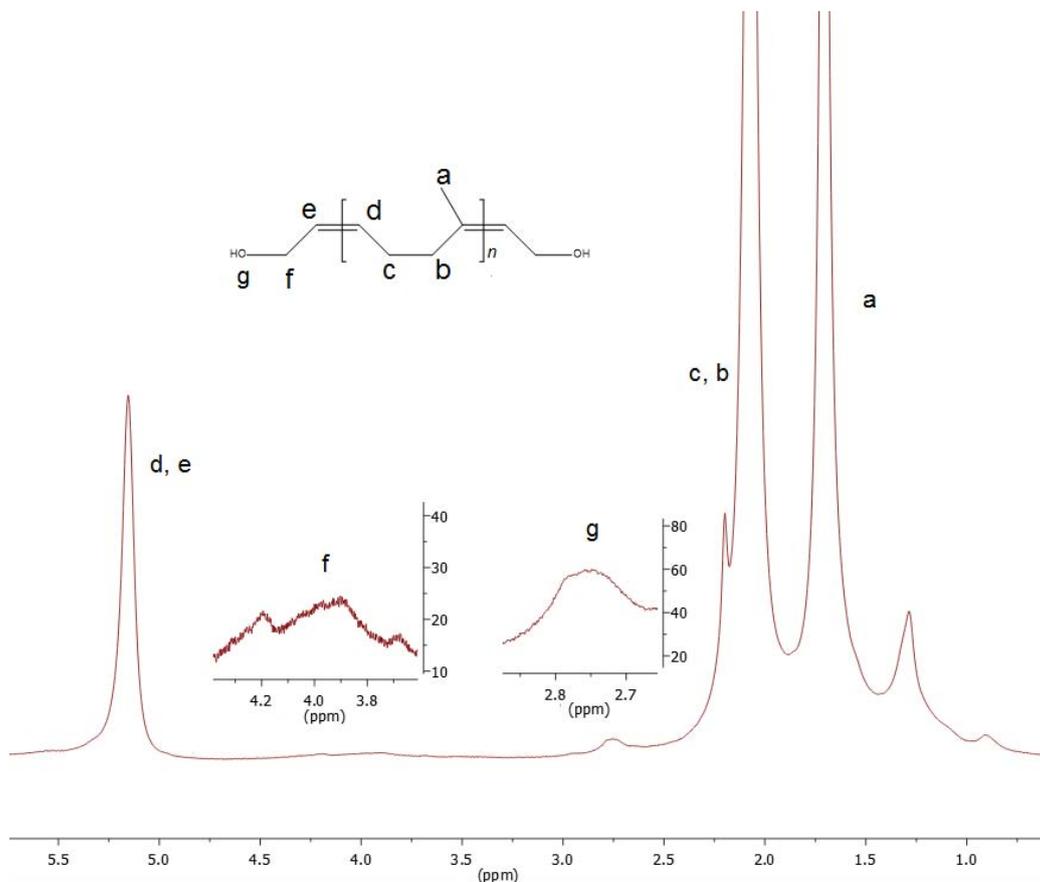


Figura 6.4.3 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol, reacción 14.

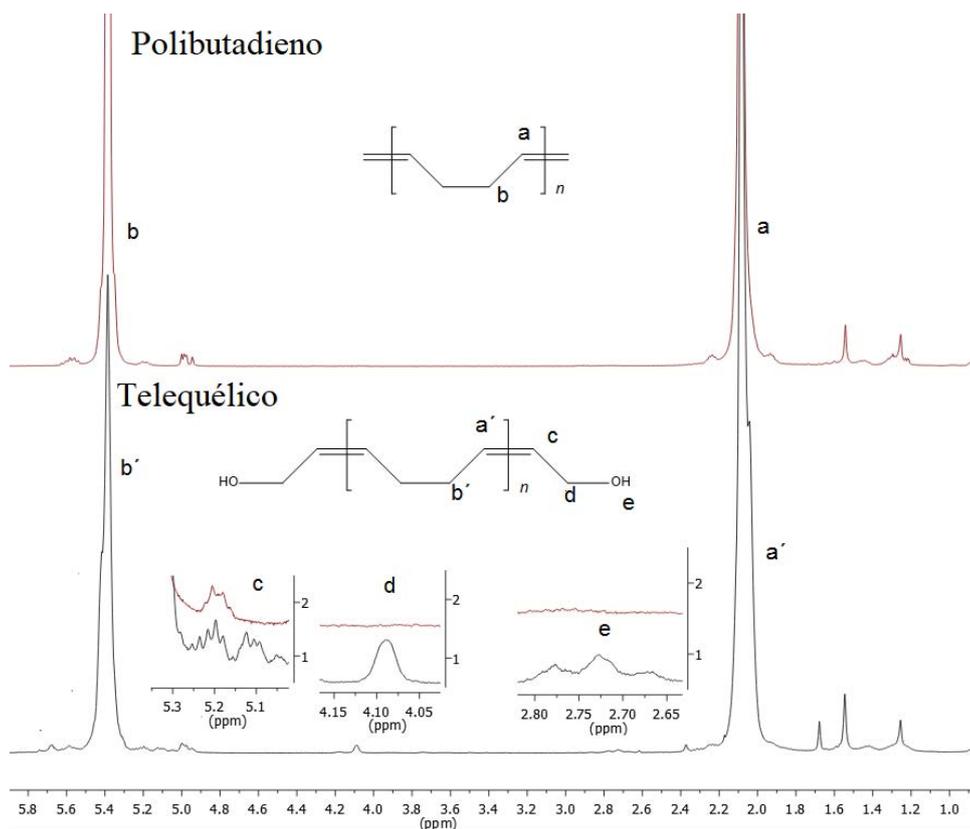


Figura 6.4.4 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS), de la degradación vía metátesis de polibutadieno con la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol, reacción 17.

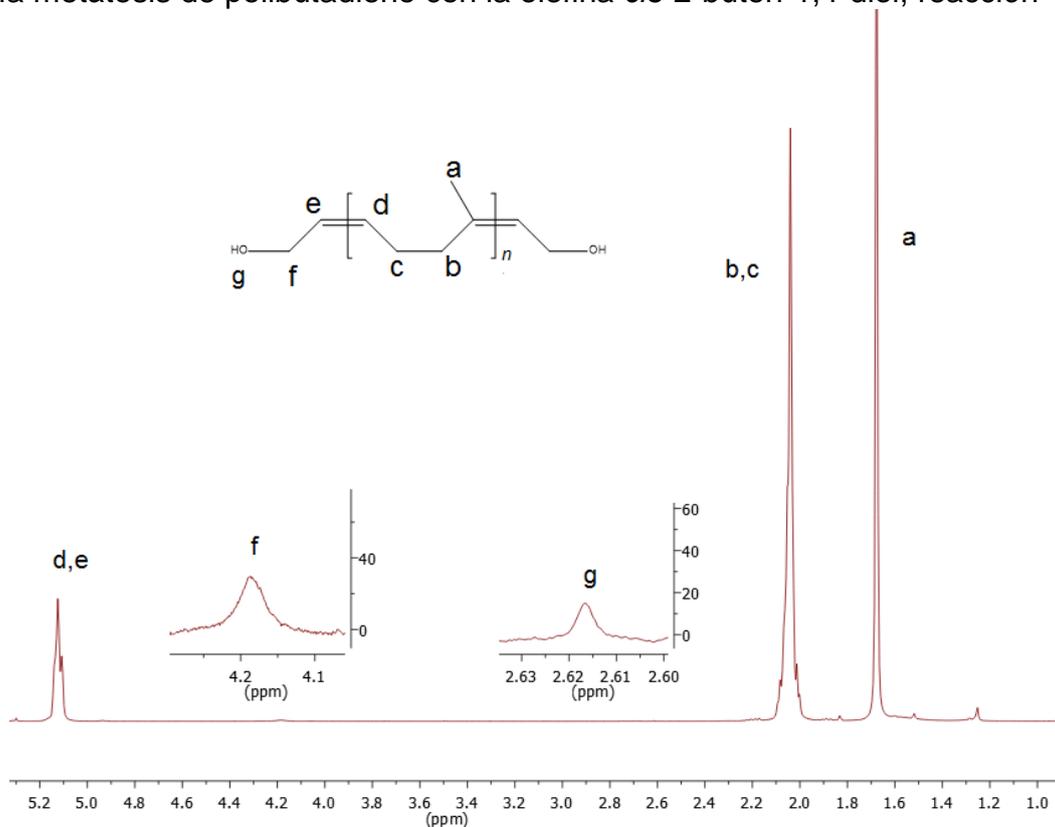


Figura 6.4.5 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS), de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol, reacción 19.

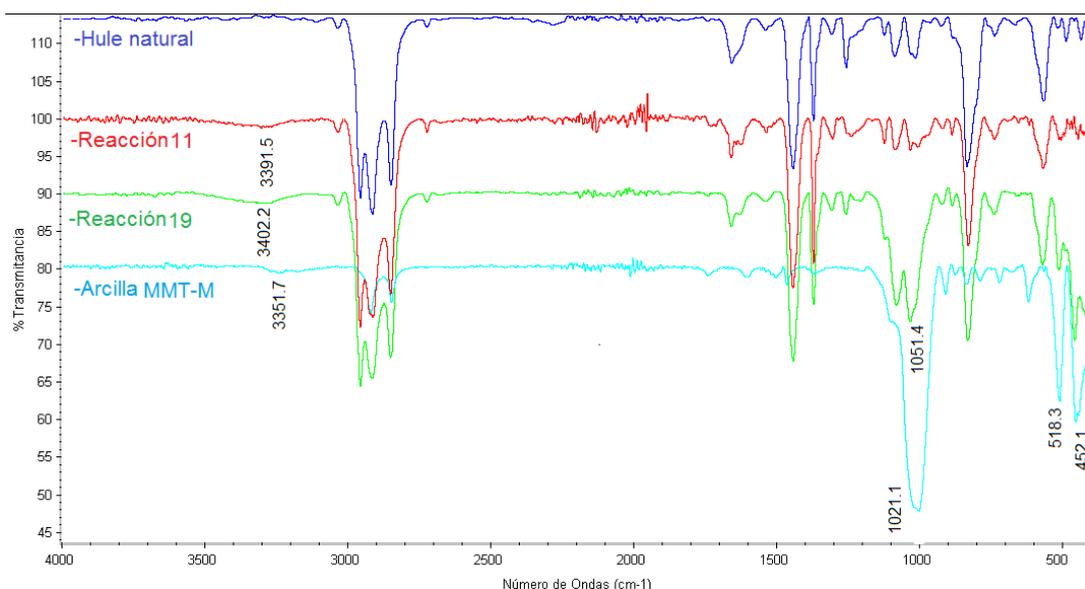


Figura 6.4.6 Espectro de FT-IR del hule natural, arcilla y de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol, reacciones 11 y 19.

Se verificó la estructura de los compuestos formados mediante los espectros de ^1H -RMN, donde aparecen dos señales características del grupo terminal, una que pertenece al protón del grupo hidroxilo ($\delta=2.65\text{-}2.75$ ppm) y la otra que pertenece al metileno ($\delta=3.9\text{-}4.1$ ppm), además se observan las bandas características del hule natural ($\delta=5.1, 2.0, 1.7$ ppm).

En todos los casos, el peso molecular experimental de los oligómeros obtenidos por GPC es superior al peso molecular teórico, esto sugiere que a pesar de que la *cis*-2-buten-1,4-diol participa en la reacción no permite un control del peso molecular al variar la relación HN:ATC, y esto posiblemente debido a la fuerte interferencia del grupo hidroxilo en la reacción de metátesis, la cual es reportada como un fuerte interferente cuando el grupo hidroxilo está a menos de 5 carbonos de distancia del doble enlace [96].

En el caso de la reacción 17 donde se probó el uso de la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol con el polibutadieno también se observan las señales de los grupos terminales casi en las mismas posiciones que para los productos donde se utilizó hule natural (OH- $\delta=2.25$ ppm y $-\text{CH}_2$ $\delta=4.0\text{-}4.1$ ppm), esto es de esperarse ya que su estructura es bastante similar. El peso molecular fue menor que con el hule natural acercándose al esperado, el impedimento estérico del grupo metilo, afecta de manera significativa el control del peso molecular de los productos.

Las reacciones 12 a 14 mostraron que la ausencia del disolvente no parece afectar a las reacciones, en todos los casos se obtuvieron pesos moleculares similares. Lo cual es bastante benéfico ya que se reducen costos y se reducen la cantidad de residuos.

En la figura 6.4.6 se muestran los espectros de infrarrojo del hule natural, la arcilla MMT-M, y de las reacciones 11 y 19, y en caso de los productos se observa la señal característica del grupo funcional hidroxilo O-H ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$).

Al igual que sucede con la utilización de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, con las *cis*-2-buten-1,4-diol también se observan las bandas características de la arcilla MMT-M, Si-O ($1000-1040$), Al-O ($515-5,20$) y Mg-O ($465-455\text{ cm}^{-1}$) en los espectros de infrarrojo donde se utilizó esta (figura 6.4.6, reacción 19) y no se observan en donde se utilizó la arcilla MMT (figura 6.4.6, reacción 11).

6.5 Síntesis de nanocompuestos telequímicos empleando 9-decen-1-ol como agente de transferencia de cadena.

En la figura 6.4.1 se muestra la reacción general de la obtención nanotelequímico con 9-decen-1-ol como ATC.

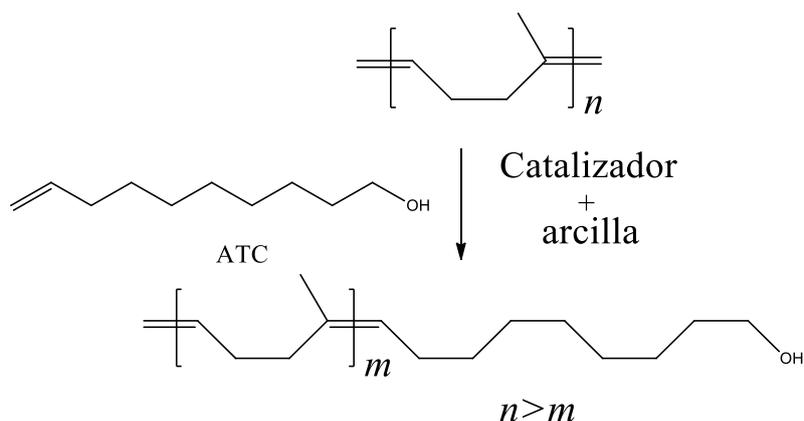


Figura 6.5.1 Degradación vía metátesis del HN empleando 9-decen-1-ol como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio y arcilla.

En la tabla 6.5.1 se muestran las reacciones 20 a 22 que se realizaron a 50°, no se utilizó disolvente, solo el que estaba presente en el catalizador. Para las reacciones 23 y 24 se cambió el disolvente a tolueno anhidro. Las reacciones se realizaron con un porcentaje de arcilla del 5% y se usó la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina.

En la tabla 6.5.1 se muestran los resultados de las reacciones con los pesos moleculares obtenidos. También se muestran los espectros de ¹H-RMN (figuras 6.5.2, 6.5.3) e infrarrojo de las reacciones 21 y 22 (figura 6.5.4)

Tabla 6.5.1 Degradación del HN vía metátesis utilizando catalizadores metal-carbeno a base de rutenio, en presencia de la olefina 9-decen-1-ol como ATC.

No.	Arcilla (%)	[HN]:[ATC]	M _n teórico	GPC		Rend. (%)
				M _n	PDI	
20 ^s	0	2:1	352	62,372	2.7	96%
21 ^s	5	2:1	352	59,567	3.4	97%
22 ^s	5	5:1	964	37,141	3.1	94%
23 ^s	5	1:1	352	32,923	3.0	93%
24	5	2:1	352	36,214	2.0	93%

Todas las reacciones se realizaron con catalizadores de Hoveyda-Grubbs de 2^a generación, la reacción 22 se realizó sin arcilla, las reacciones 23 a 26 se realizaron con arcilla montmorillonica modificada con octadecilamina (MMT-M), pesos moleculares (M_n) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por GPC, rendimiento (Rend.) de oligómeros aislados, calculados por gravimetría, ^s sin disolvente, [HN]:[ATC] (relación molar [C=C] del HN y el ATC). Todas las reacciones se llevaron a 50 °C.

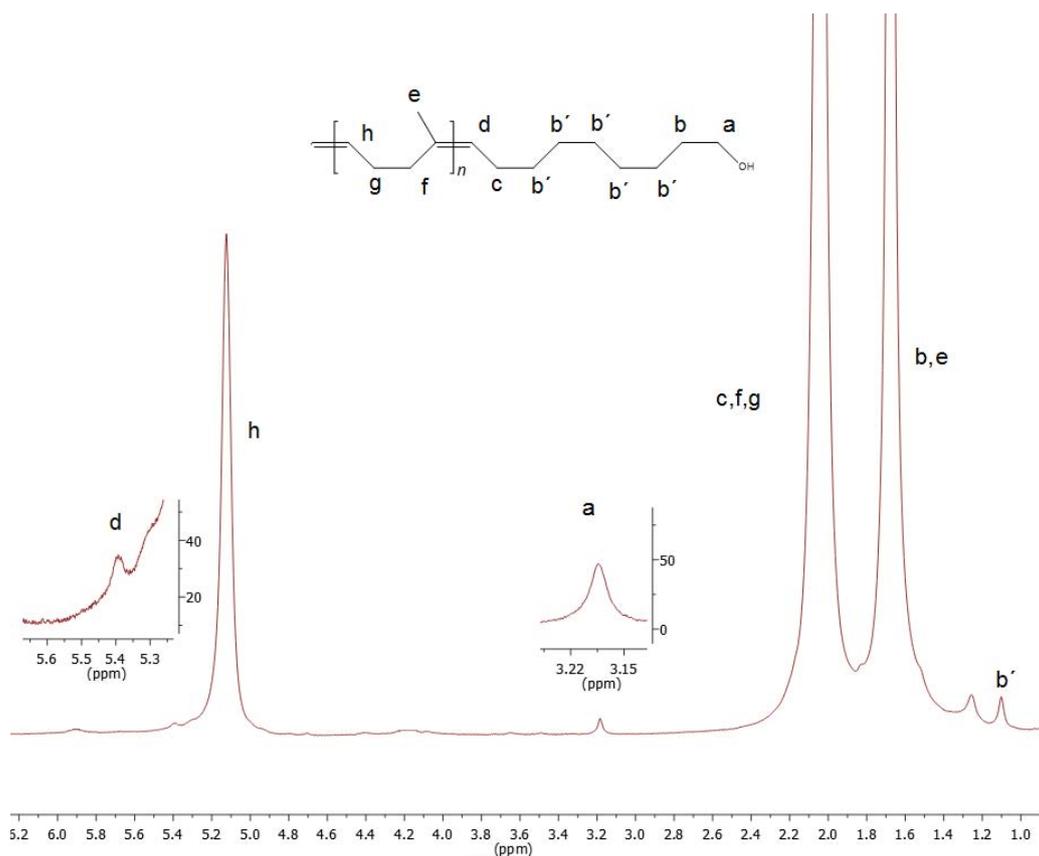


Figura 6.5.2 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina 9-decen-1-ol reacción 21.

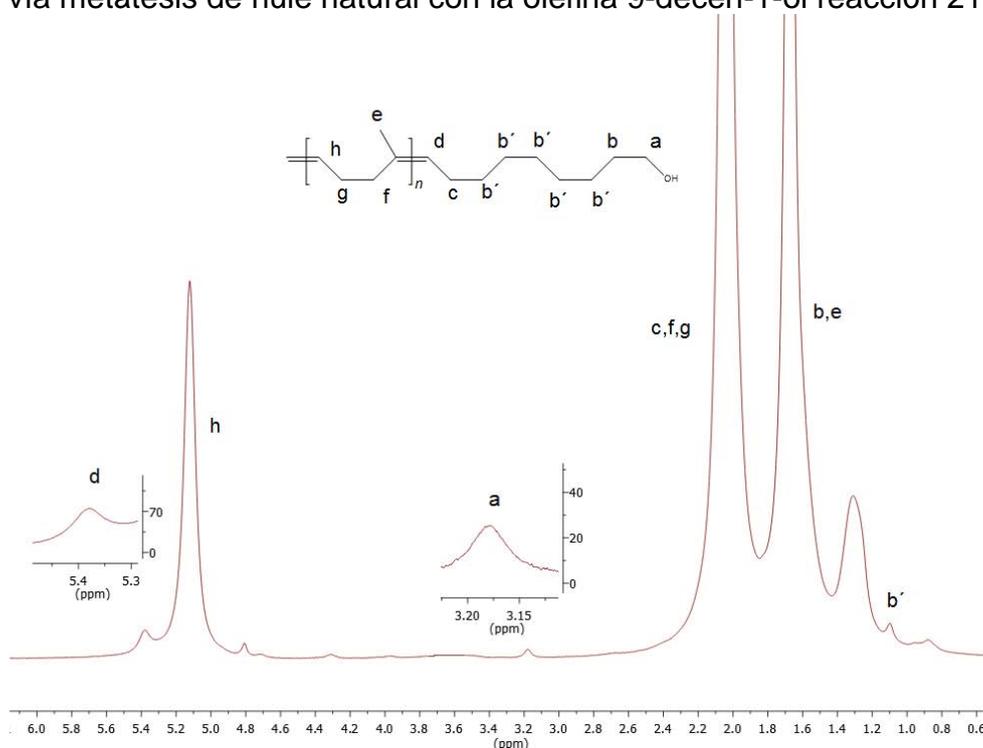


Figura 6.5.3 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina 9-decen-1-ol reacción 22.

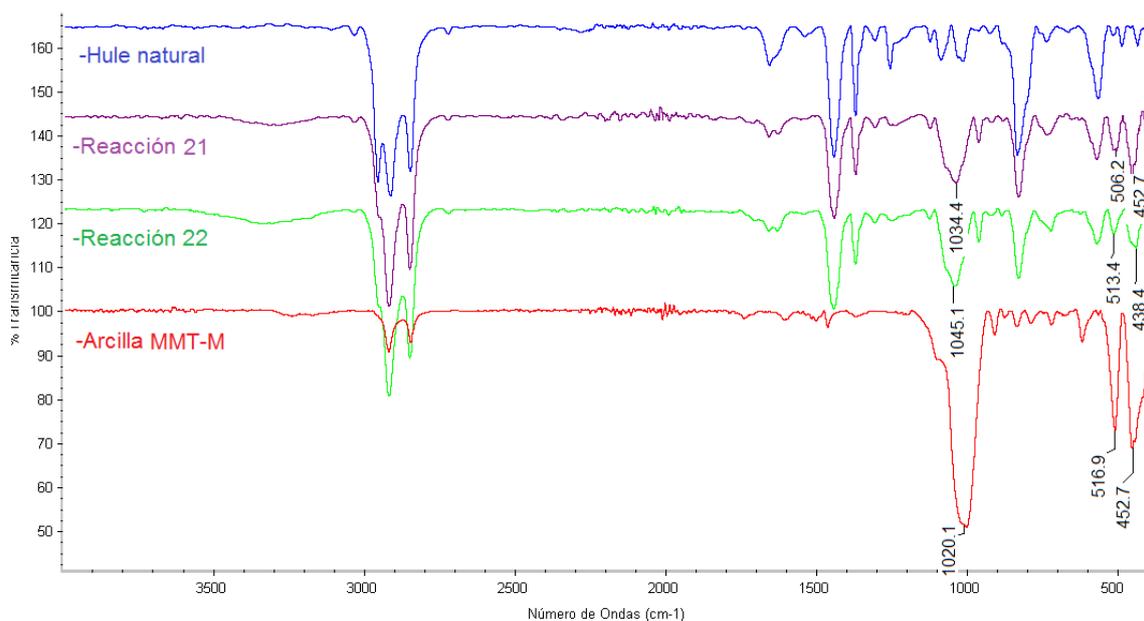


Figura 6.5.4 Espectro de FT-IR del hule natural, arcilla y de la degradación vía metátesis de hule natural con la olefina 9-decen-1-ol reacción 21 y 22.

Se verificó la estructura de los compuestos formados mediante los espectros de ¹H-RMN (figura 6.4.2 y 6.5.3), donde aparecen las señales características del grupo terminal, la primera pertenece los protones del metileno unido al hidroxilo ($\delta=3.15 - 3.2$ ppm) la segunda que pertenece a los metilenos que conforman la cadena ($\delta=1.0 - 1.1$ ppm), y la tercera que corresponde al protón olefínica ($\delta=5.35 - 3.4$ ppm), las demás señales quedan traslapadas por las señales características del hule natural ($\delta \approx 1.5-2.0$ ppm).

Al contrario de lo que se esperaría con este tipo de olefinas lineales y con un gran espaciador entre el grupo hidróxido y el doble enlace, el peso molecular experimental de los oligómeros obtenidos por GPC es muy superior al peso molecular esperado, esto sugiere que a pesar de que la 9-decen-1-ol participa en la reacción de metátesis, la olefina no se coordina adecuadamente con el catalizador y la formación de etileno como producto evita un control en el peso molecular de los nanotelequélcos.

En la figura 6.5.4 se muestran los espectros de infrarrojo del hule natural, arcilla MMT-M, y de las reacciones 21 y 22, y en ambos casos se observa la señal característica del grupo funcional hidroxilo O-H ($3600-3200$ cm⁻¹), con lo que se confirma la presencia del esgtos grupos en el producto.

De la misma manera que en las secciones anteriores también se observan las bandas características de la arcilla MMT-M en los espectros de infrarrojo (figura 6.5.4, reacciones 21 y 22), estos resultados previos nos ayudan a elucidar que las olefinas no están interfiriendo con la incorporación de la arcilla al hule, además al parecer la arcilla tampoco interfiere de manera significativa en la degradación vía metátesis del hule natural, pero hacen falta más estudios del efecto de la arcilla con el catalizador ya que esta contiene grupos desactivantes como grupos hidroxilo y de acuerdo a la metodología empleada donde se deja interaccionar el catalizador con la arcilla por 24 hr puede afectar la eficiencia del catalizador.

Así, de la degradación vía metátesis del hule natural en presencia de estas tres olefinas, pueden ser obtenidos oligómeros con grupos terminales acetoxi e hidroxilo, pero debido al peso molecular obtenido (mayor a 6000 g/mol en la mayoría de los casos) no es posible determinar la funcionalidad de los productos es decir, no se sabe con exactitud si se obtiene oligómeros telequéricos por resonancia magnética nuclear. Una forma alterna de comprobar la presencia de los telequéricos podrían ser empleándolos como materia prima para la generación de poliuretanos.

Si a partir de los productos obtenidos se pueden sintetizar polímeros se habla de oligómeros que necesariamente tienen que tener una funcionalidad de 2 lo que significa que deben tener los dos grupos terminales en los extremos de sus cadenas (telequéricos), por otro lado si solo se aumenta el peso molecular de estos se hablaría de una mezcla de productos entre telequéricos y cadenas poliméricas que presentan una funcionalidad de 1 o solo productos con funcionalidad de 1, si no hay cambios en la estructura de los productos, se puede concluir que la olefina no está participando en la reacción, esto se trata con más detalle en los apartados siguientes.

6.6 Caracterización de los nanotelequélícos.

En este trabajo se propuso el uso de arcilla montmorillonita (MMT) y arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-M) en las reacciones de degradación de hules vía metátesis, para así obtener nanocompuestos telequélícos, en trabajos previos a este tipo de compuestos se les denominó como “*nanotelequélícos*” [95].

Los nanocompuestos telequélícos fueron caracterizados con el fin de conocer la estructura química, así como la interacción entre la MMT y MMT-M y el hule. Como se mencionó anteriormente, el primer acercamiento que se tuvo sobre la interacción de la arcilla con el hule se detectó por espectroscopia de infrarrojo, donde se resalta que el uso de MMT-M favorece la interacción entre la matriz oligomérica y la arcilla observándose las bandas características en los productos, y como el uso de MMT no favorece dichas interacciones.

Una de las formas más utilizadas para caracterizar este tipo de compuestos es por difracción de rayos X (DRX) que ayuda a determinar el grado de intercalación del polímero dentro de las láminas de arcilla, lo cual se determina al medir la distancia interplanar entre las láminas de la arcilla. Cuando las señales de difracción dejan de aparecer en el difractograma se habla de que el compuesto está completamente exfoliado. Cuando las señales de difracción se siguen observando se miden las distancias interplanar por medio de la ley de Bragg, si se tiene un aumento en las distancias entre las láminas se dice que el compuesto se ha intercalado dentro de la arcilla.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización estructural por difracción de rayos representativos de cada tipo de reacción.

La figura 6.1.1 muestra el difractograma de las arcillas MMT-M y MMT que presenta un espacio interlaminar de 20.10 Å y 11.52 Å, respectivamente.

En la figura 6.6.2 se muestran los difractogramas de las reacciones 1, 4, 5 y 8 que corresponden a productos obtenidos con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno. En la figura 6.6.3 se muestran los difractogramas de las reacciones 11, 14 y 17 correspondientes a los productos obtenidos con la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol. En la figura 6.6.4 se muestran los difractogramas de las reacciones 21 y 22 correspondientes a los productos obtenidos con la olefina 9-decen-1-ol.

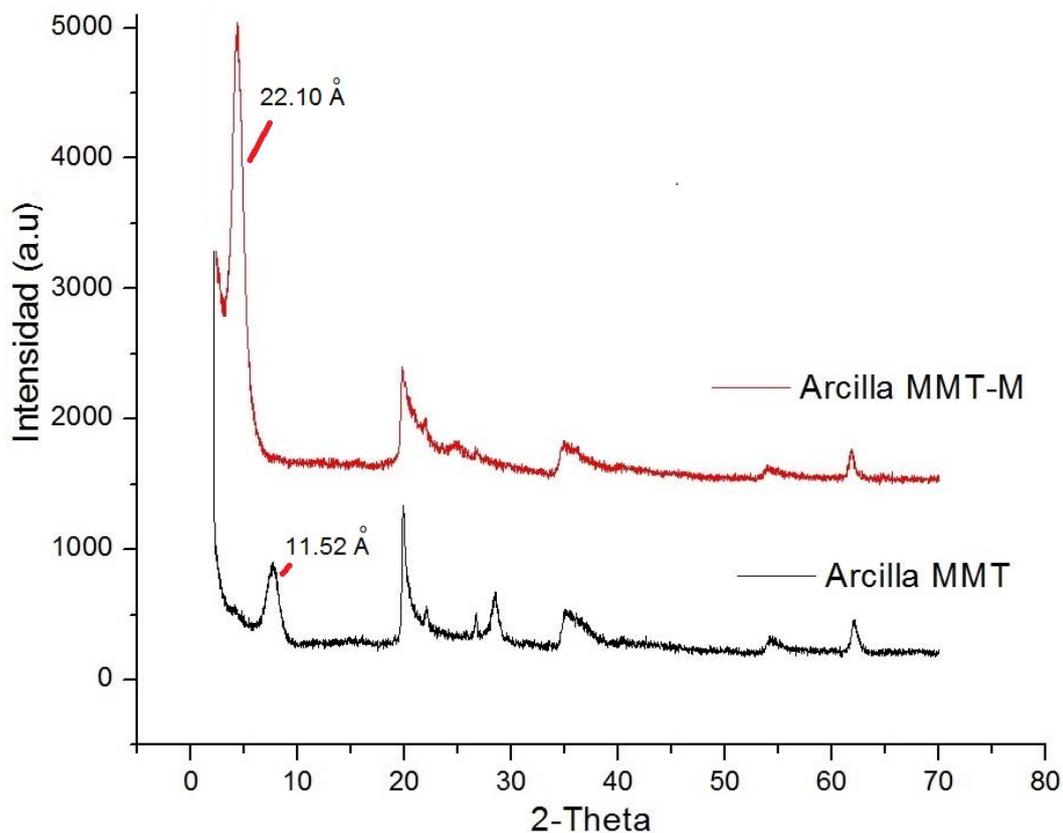


Figura 6.6.1 Difractograma de arcilla modificada con octadecilamina (MMT-M) y arcilla montmorillonita no modificada (MMT).

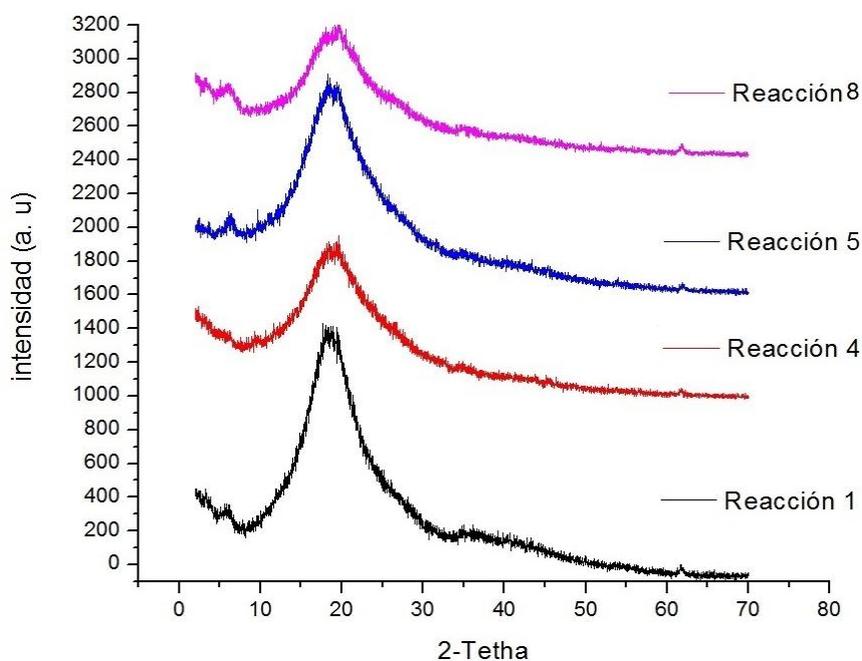


Figura 6.6.2 Difractograma de las reacciones 1, 4, 5, 8 donde se utilizó la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC en la degradación vía metátesis de hule natural.

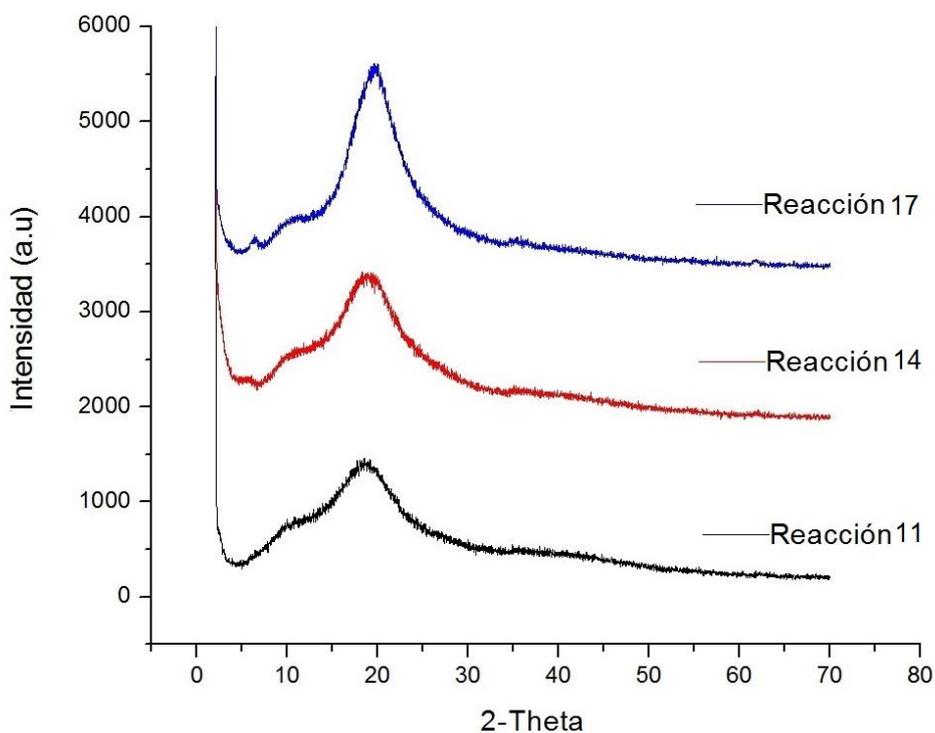


Figura 6.6.3 Difractograma de las reacciones 11, 14, 17 donde se utilizó la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol como ATC en la degradación vía metátesis de hule natural.

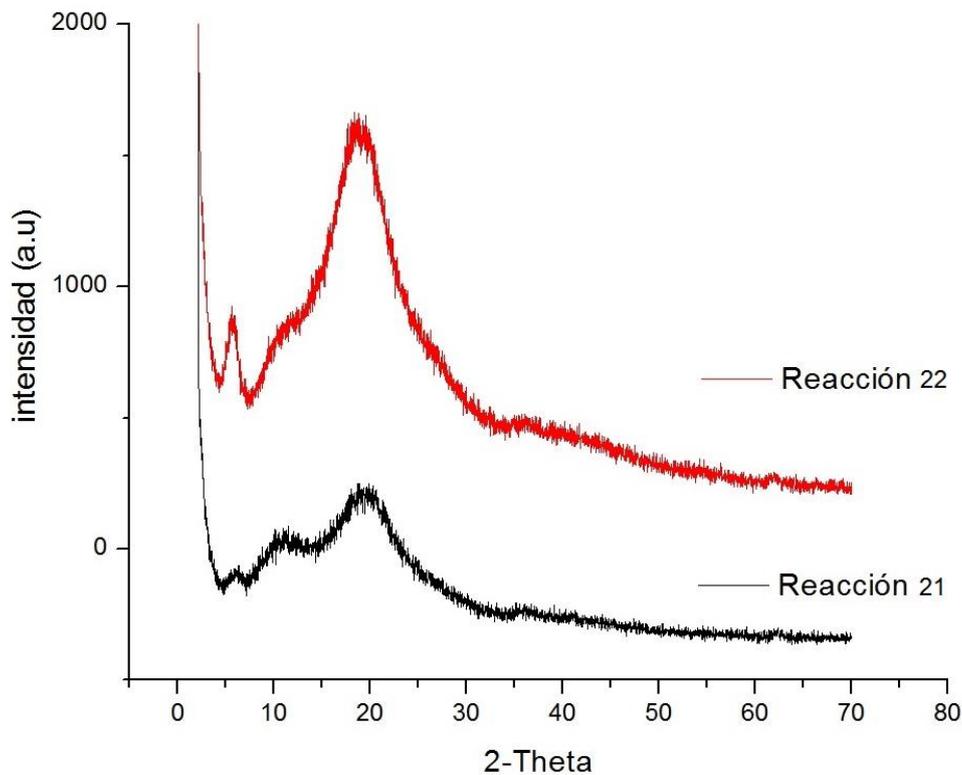


Figura 6.6.4 Difractograma de las reacciones 21 y 22 donde se utilizó la olefina 9-decen-1-ol como ATC en la degradación vía metátesis de hule natural.

Del difractograma de la figura 6.6.2, donde se muestran las reacciones realizadas con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno. La reacción uno, con un porcentaje de arcilla MMT del 3% y utilizando catalizador de Grubbs de primera generación se observan picos de difracción de la arcilla lo cual habla de la presencia de esta en el oligómero, la distancia interplanar del pico de difracción que se observa es de 15.0 Å, por lo que hubo una pequeña intercalación del telequérico en la arcilla algo similar sucede con la reacción cinco en donde se sigue utilizando arcilla MMT pero en este caso la distancia interplanar fue de tan solo 13.4 Å.

En el mismo difractograma, la reacción 4, donde se utilizó un porcentaje del 3% de arcilla MMT-M no se observan picos de difracción lo cual habla de un compuesto completamente exfoliado, si se compara con el de la reacción uno que mantiene el mismo porcentaje de arcilla y la cual muestra picos de difracción, se infiere que la arcilla MMT-M tiene una mejor intercalación del oligómero dentro del espacio interlaminar. Esto también se observa en las reacciones que presentan la arcilla MMT-M en un porcentaje del 5%.

En el caso de la reacción 8 (figura 6.6.2) en donde ya se presenta un porcentaje de arcilla superior al 5%, es posible observar la presencia de picos de difracción, lo que se puede atribuir al exceso de arcilla en el nanocompuesto, el cual ya no es capaz de intercalarse en la matriz del producto, el espacio interlaminar que presenta es de 26.47 Å, por lo que hubo una intercalación del telequérico, por lo que hubo un límite en la cantidad de arcilla que se pudo incorporar por medio del método utilizado, posiblemente si se aumentara el tiempo de reacción, el grado de intercalación aumentaría, bajo estas observaciones se continuo trabajando solo con porcentajes de arcilla no superiores al 5%.

Para la reacción 11 (figuras 6.6.3) no se presentaron picos de difracción por lo que posiblemente no se encuentre arcilla en el producto, los datos de infrarrojo ayudan a corroborar su ausencia.

Para las reacciones 14 y 17 (figuras 6.6.3) con un porcentaje del 5% de arcilla, no se detectan picos de difracción, se obtuvieron productos completamente exfoliado, estos resultados concuerdan con lo esperado al emplear arcilla MMT-M.

Acorde a la figura 6.6.4, en las reacciones 21 y 22, realizadas con un mínimo de disolvente, el cual provenía del catalizador, se observan picos de difracción para los dos productos, tampoco se observa un cambio en el espacio interlaminar en comparación de la arcilla MMT-M, pero si una disminución en la intensidad de los picos, por lo que puede haber una mezcla entre productos con exfoliación parcial y con arcilla sin intercalar.

Estos resultados de las reacciones 21 y 22 no concuerdan con lo esperado al mantener un porcentaje de arcilla por debajo del 5% y utilizar arcilla MMT-M, la posible causa de esto es que las reacciones se realizaron casi en masa (sin disolvente) lo cual parece afectar la intercalación de la arcilla en el producto. Viéndolo desde un punto microscópico al haber muy poco disolvente en la reacción la difusión de la arcilla en la matriz polimérica parece más difícil ya que no hay un medio que permita su distribución homogénea en el hule y como los productos no alcanzan un peso molecular muy bajo no se alcanza a distribuir completamente la arcilla, quedando partes con arcilla libre. Esta posiblemente sea la causa de los picos de difracción para estas reacciones y todas en donde no se utiliza disolvente, por lo que sintetizar nanocompuestos telequéricos sin la presencia de disolvente parece una tarea difícil.

En términos generales, la arcilla MMT-M es más adecuada para la intercalación de polímeros ya que existe un mayor espaciado interlaminar que facilita la difusión del polímero dentro del mismo. En la mayoría de las reacciones se puede ver un mayor grado de exfoliación e incluso una exfoliación total ya que no se aprecia señal alguna. También se recomienda el uso de disolvente en las reacciones ya que la presencia de este en el medio de reacción parece facilitar la intercalación de la arcilla.

6.7 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo.

Una de las forma de corroborar la nanoestructura de los productos es la técnica microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, la cual muestra la morfología de los nanocompuestos telequéricos. La mayoría de los productos muestran una apariencia que va de lo viscoso al sólido, la técnica se realizó mediante el análisis Gentle Beam (GB) en el microscopio FE SEM (JSM-7600F JEOL). La técnica trabaja en un modo de deceleración del haz de electrones, disminuye la carga de muestras no conductoras y mejora la topografía de la superficie. Es una técnica especial para este tipo de muestras.

Las muestras que se analizaron son las que presentaban los grupos terminales *bis*-acetoxi.

En las figuras 6.7.1 y 6.7.2 se observa el hule natural y los nanocompuestos telequéricos de la reacción 4 respectivamente.

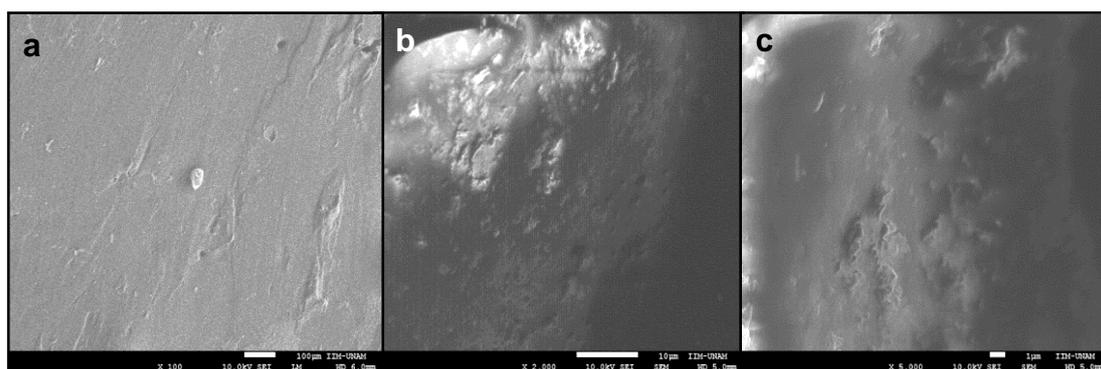


Figura 6.7.1. FE SEM del hule natural, a) (100 μm, 10 kV, 100X), b) (10 μm, 10 kV, 2,000X), c) (1 μm, 10 kV, 100X).

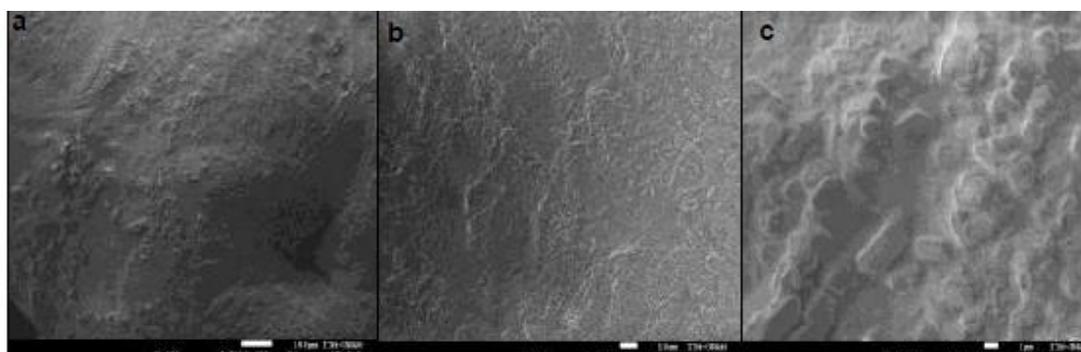


Figura 6.7.2. Nanocompuestos telequéricos (reacción 4) con 3% de arcilla MMT-M, a) (100 μm, 0.5 kV, 100X), b) (10 μm, 0.5 kV, 600X), c) (1 μm, 0.5 kV, 5,000X).

El hule natural muestra una morfología lisa (figura 6.7.1) debido a su distribución uniforme en comparación del nanocompuesto telequérico mostrado en la figura 6.7.2, donde se aprecia las imágenes de FE SEM para la reacción 4, en la cual ya se había confirmó su exfoliación por DRX, en la imagen se observa la superficie de los nanocompuestos donde se ve una distribución uniforme de la arcilla en la matriz oligomérica del hule natural. Esto se debe a una fuerte interacción entre la arcilla y la matriz, así como a una mejor interacción interfacial y dispersión de la arcilla.

La técnica microscopia electrónica de barrido de emisión de campo ayudó a corroborar la nanoestructura de los compuestos telequéricos observándose una distribución uniforme de esta en la matriz polimérica.

6.8 Propiedades térmicas de los nanocompuestos.

Con el fin de comprobar si los nanocompuestos obtenidos tienen cambios significativos en las propiedades térmicas se realizaron estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la temperatura de transición vítrea (T_g) y estudios de análisis termogravimétricos (TGA) para observar la temperatura inicial de descomposición (cuando se ha perdido 5% del peso). En la tabla 6.8.1 se muestran estos resultados.

Tabla 6.8.1 Resultados de análisis térmico por DSC y TGA para los nanocompuestos obtenidos vía metátesis del HN.

No	Peso Molecular (M_n) g/mol	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}$ C)	Temperatura de inicio de descomposición ($^{\circ}$ C)
1 ^a	101637	-61.6	355
4 ^a	10901	-62.7	335
5 ^a	8329	-	314
6 ^a	7978	-	335
7 ^a	8401	-	329
11 ^b	34992	-63.0	343
14 ^b	29322	-60.7	345
17 ^b	13634	-61.1	375
21 ^c	59567	-61.0	365
22 ^c	37141	-61.2	361

^aOlefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno. ^bOlefina *cis*-2-buten-1,4-diol. ^cOlefina 9-decen-1-ol. Las reacciones sombreadas fueron aquellas donde se utilizó la arcilla MMT y no se observó una exfoliación. El intervalo de temperatura estudiado comprende desde -90° C hasta 100° C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10° C/min y atmósfera inerte (N_2) para las pruebas de DSC y de temperatura ambiente hasta 550° C y una velocidad de calentamiento de 10° C/min y atmósfera inerte (N_2).

Para pesos moleculares por debajo de 9000 g/mol no se detecta una temperatura de transición vítrea.

La temperatura de inicio de descomposición cambió ligeramente, esta temperatura se tomó desde un 5% de pérdida de masa de la muestra. La descomposición máxima para todos los productos se alcanza arriba de los 450° C, a partir de esta temperatura solo se percibe una ligera disminución debido a compuestos inorgánicos presentes en el hule [95].

Cuando se observan las temperaturas de descomposición, se muestra que cuando menor sea el peso molecular menor es la temperatura de descomposición,

De manera general se observar un ligero aumento en la temperatura de descomposición por la presencia de arcilla, pero este no es muy marcado. El incremento posiblemente ocurre, por que existe una restricción de movimiento en las cadenas del polímero dentro de las galerías de la arcilla y por lo tanto las nanoláminas o nanocapas exfoliadas, forman una mayor interacción con las cadenas del polímero, provocando que la temperatura de descomposición se incremente.

Uno de los problemas principales al hacer este tipo de comparaciones es el hecho de no tener pesos moleculares completamente comparables un cambio pequeño en el peso molecular puede variar ligeramente la temperatura de transición vítrea y de descomposición, por lo que es difícil designar que tanto es el cambio debido a la presencia de la arcilla y que tanto es debido al peso molecular.

Al no tener un control exacto del peso molecular de los productos, y más si se trabaja con olefinas con grupos terminales hidroxilo que no parecen controlar el peso molecular, por lo que si no se observa un cambio significativo de las propiedades térmicas, no se puede hablar con certeza del efecto que tiene la arcilla en los productos.

6.9 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir de HN y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno.

El cambio de grupos acetoxi a hidroxilo, se hizo de acuerdo al procedimiento descrito en la sección experimental, capítulo V, esta reacción se realizó a partir la reacción número 9 que contiene grupos terminales acetoxi y un porcentaje de arcilla MMT-M del 5%, el grupo terminal fue cambiado para obtener nanocompuestos telequéricos con grupos terminales hidroxilo, como se muestra en la figura 6.9.1.

Siguiendo la numeración de las reacciones, la reacción corresponde a la numero 27.

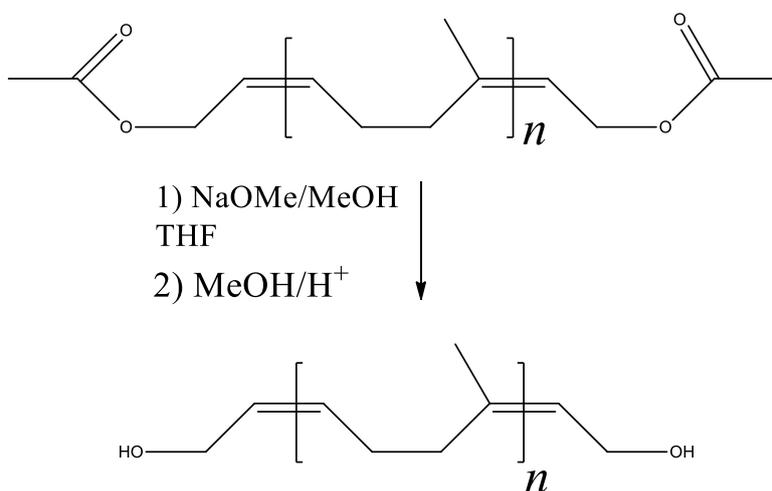


Figura 6.9.1. Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir de nanotelequérico con grupos terminales *bis*-acetoxi, por medio de la desprotección del grupo terminal acetoxi.

En la figura 6.9.2 se muestra el espectro de resonancia ¹H-RMN para la reacción número 9 de la tabla 6.3.1 y de la reacción 25 correspondiente al cambio a grupos hidroxilo. En la figura 6.9.3 se muestra el espectro de infrarrojo para las mismas reacciones.

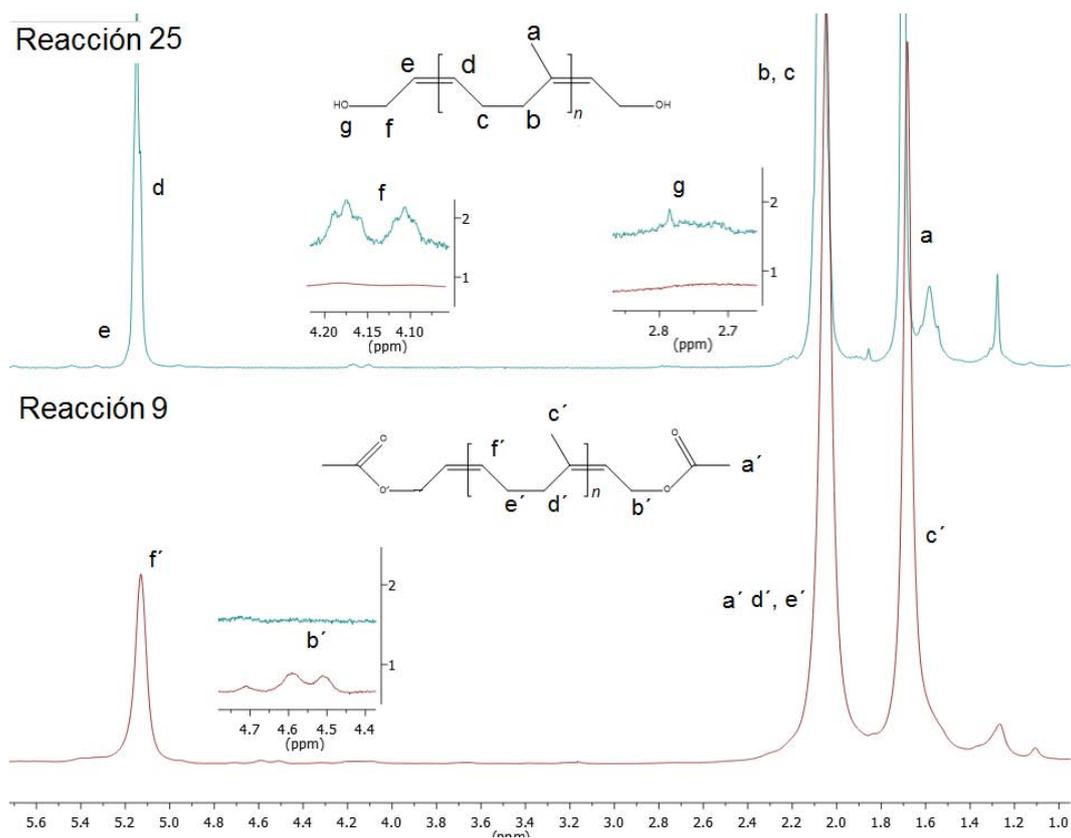


Figura 6.9.2 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de la desprotección de los grupos acetoxi del producto de degradación vía metátesis de la reacción 9 a grupos hidroxilo en medio básico (reacción 25).

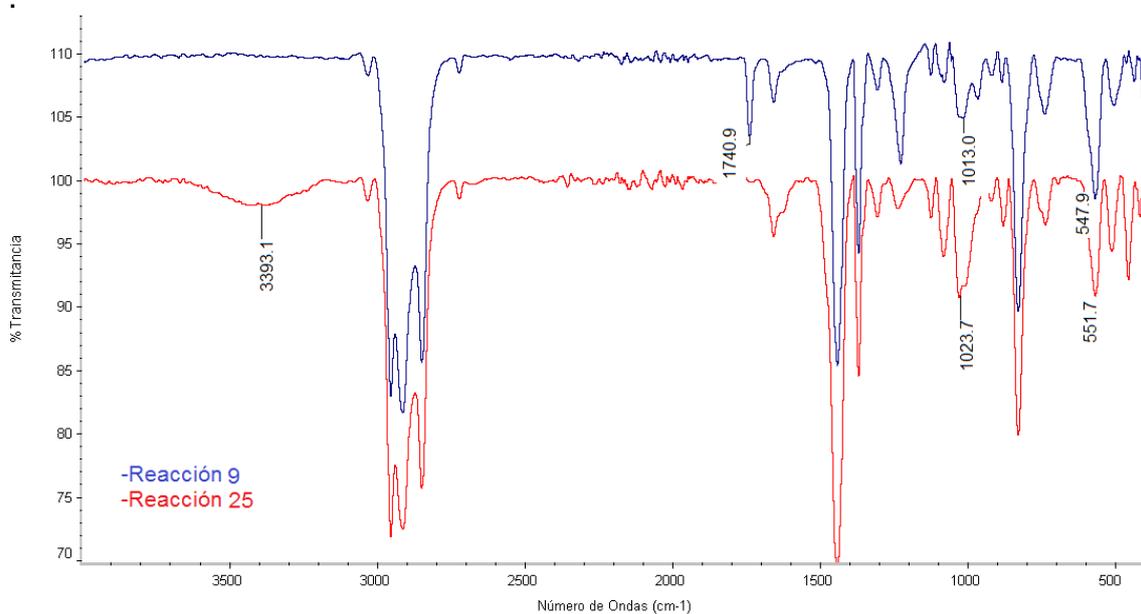


Figura 6.9.3 Espectro de FT-IR de la desprotección de los grupos acetoxi del producto de degradación vía metátesis de la reacción 9 a grupos hidroxilo en medio básico (reacción 25).

Se verificó la estructura de los nanocompuestos telequéricos de la reacción 9 donde se observan las señales características de los grupos terminales acetoxi. La señal b' del grupo metileno ($\delta=4,6$ y 4.5 ppm), la señal f' que corresponde al protón del doble enlace ($\delta=5.3-5.4$ ppm), la señal a' del metileno que queda oculta bajo las señales del hule natural ($\delta\approx 2.0$ ppm), además también se determinó el peso molecular y la funcionalidad del compuesto, con lo que se confirma la presencia de un compuesto telequérico. El rendimiento fue del 99%.

Para el hidroxitelequérico formado también se confirmó su estructura por el espectro de $^1\text{H-RMN}$ (figura 6.9.2) donde aparecen las señales características del grupo terminal, una perteneciente al protón olefínico ($\delta=5.3$ ppm) y otra del grupo hidroxilo ($\delta=2.8$ ppm). Aparece además la señal de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2$) ($\delta=4.1-4.2$ ppm).

En la figura 6.9.2 se puede observar como las señales características de cada telequérico se presenta en un espectro y en el otro no, lo que ayudando a confirmar el cambio de grupos en un porcentaje cercano al 100%.

Por medio de espectroscopia infrarroja (figura 6.9.3) se detectaron los picos característicos para ambas reacciones (1740 cm^{-1}) para el grupo carbonilo y ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) para el grupo hidroxilo. Por otra parte en ambas reacciones se sigue observando las señales de la arcilla MMT-M. Este resultado es importante ya que muy benéfico que el compuesto nanoestructurado mantenga su composición a un después de una reacción subsecuente.

En la siguiente sección se propone el uso de los hidroxitelequéricos como materia prima para la síntesis de poliuretanos, por lo que mantener su nanoestructura ayudaría a obtener poliuretanos con dimensiones nanométricas y modificar sus propiedades.

6.10 Síntesis de nanopoliuretanos a partir hidroxitelequéricos.

Como se mencionó anteriormente una forma de corroborar la presencia de compuestos telequéricos con grupos terminales hidroxilo (hidroxitelequéricos) es utilizándolos como materia prima para la síntesis de poliuretanos. Se tomó para esta prueba los productos obtenidos de las reacciones 13, 21 y 25, (sección 6.4, 6.6 y 6.9). La reacción 25 corresponde a la desprotección del grupo acetoxi de la reacción 9 (sección 6.3). En todas estas reacciones se utilizó un 5% de arcilla MMT-M. La metodología experimental se mencionó en el capítulo V.

En la figura 6.10.1 se muestra la reacción general para la obtención de poliuretano.

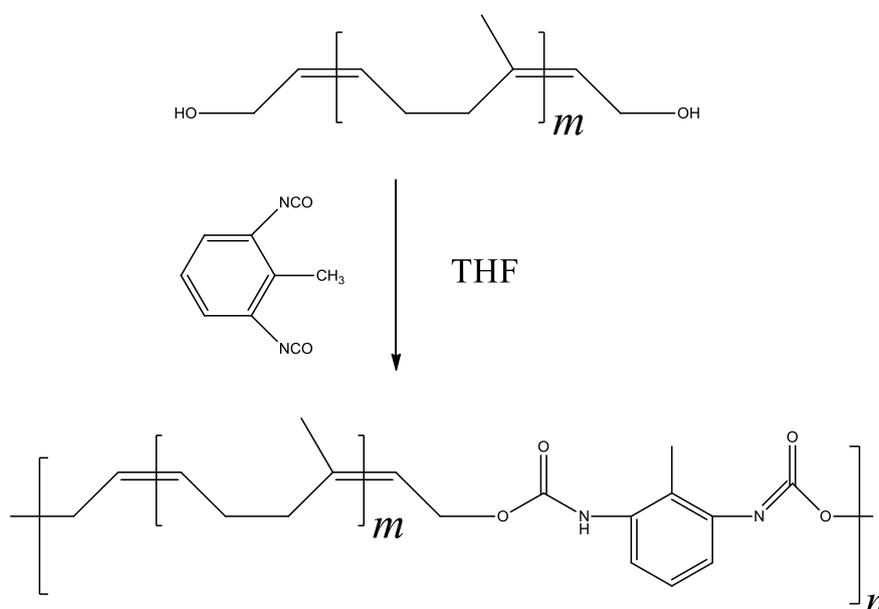


Figura 6.10.1 Síntesis de poliuretano a partir de hidroxitelequéricos.

La primera de las reacciones (reacción 26) se realizó a partir del hidroxitelequérico de la reacción 25, que a su vez parte de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (reacción 9). En este caso se obtuvo un producto homogéneo completamente insoluble.

Para la reacción 27 se partió de la olefina *cis*-2-buten-1,4-diol, en este caso el producto era una mezcla entre un polímero muy similar el obtenido de la reacción 26, y un polímero insoluble pero mucho más rígido que el telequérico original.

Para la reacción 28 se partió de la olefina 9-decen-1-ol. En este caso el producto era una mezcla entre un polímero soluble y un producto insoluble similar el obtenido de las reacciones anteriores. En la figura 6.10.3 se muestra su espectro de resonancia de protón.

De los productos obtenidos dos fueron insolubles en todos los disolventes por lo que solo se pudieron caracterizar por espectroscopia de infrarrojo, (figura 6.10.2)

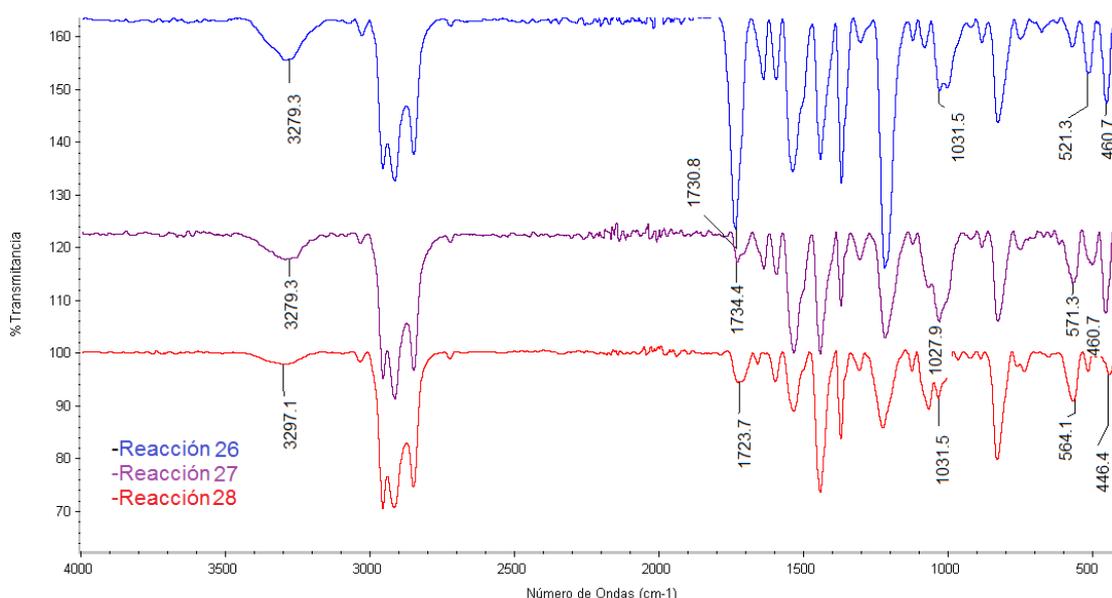


Figura 6.10.2 Espectro de FT-IR de la síntesis de poliuretanos a partir de hidroxitelequéricos, reacciones 26, 27, 28.

En los tres casos se observan señales características de los poliuretanos, en el espectro de infrarrojo (figura 6.10.2) la señal 3400-3200 cm⁻¹ corresponde al de la vibración de N-H de la amida, y la señal de 1740 cm⁻¹, corresponde a la tensión del grupo carbonilo (C=O). También se observan las señales características de la arcilla Si-O (1000-1040), Al-O (515-5,20) y Mg-O (465-455 cm⁻¹), por lo que esta sigue presente en el polímero.

Los rendimientos de las reacciones fueron superiores al 90%.

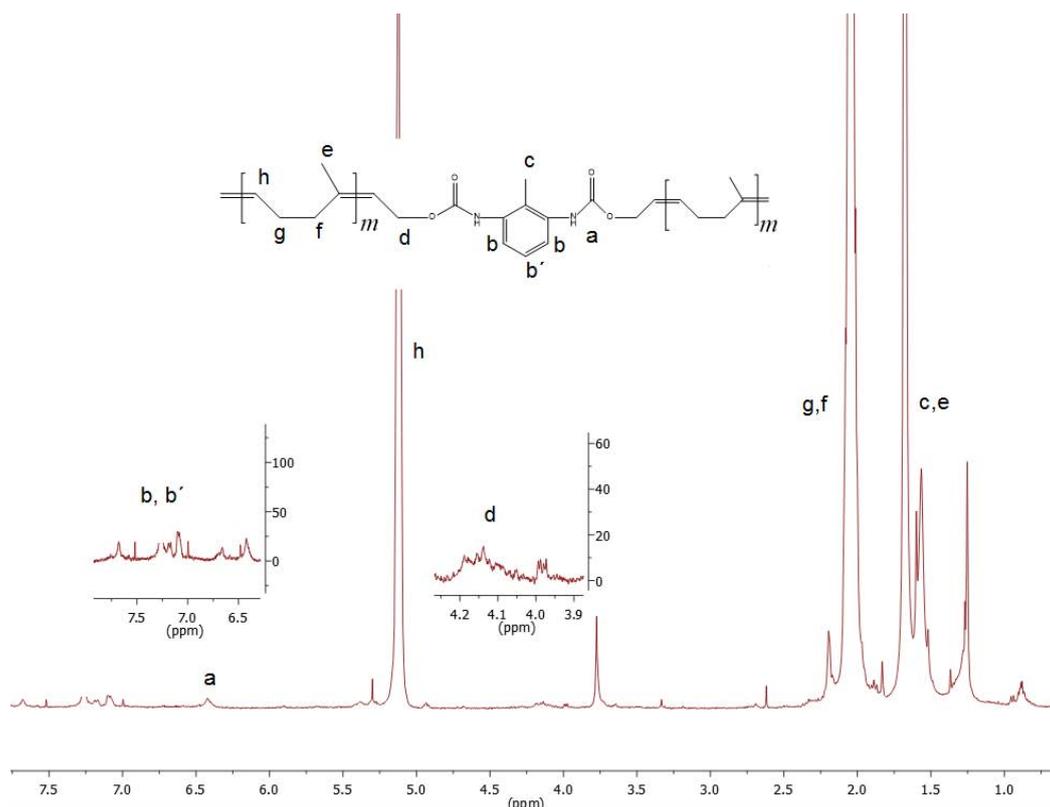


Figura 6.10.3 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS), de la síntesis de poliuretano a partir del hidroxitelequéricos y Toluen-2,6-diisocianato (reacción 28).

Por último para la 9-decen-1-ol en donde la mayor parte se solubilizó, posiblemente solo una pequeña parte alcanzó la funcionalidad de 2, esto es debido principalmente a no ser una olefina simétrica lo que se puede obtener es una mezcla de productos (figura 6.10.4).

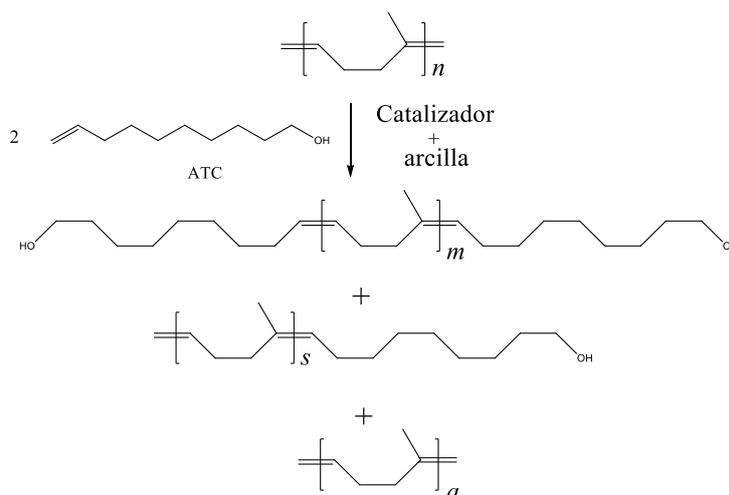


Figura 6.10.4. Posibles productos que se pueden aislar de la reacción de metátesis con la olefina 9-decen-1-ol como ATC.

En el espectro de ^1H -RMN (figura 6.10.3) además de las señales características de hule se observan señales entre $\delta = 6.5$ y 7.5 ppm, lo cual habla de la presencia de protones del anillo aromático y confirma la intervención del Toluen-2,6-diisocianato en la reacción.

Para la reacción 28 también se realizaron estudios de GPC, alcanzando un peso de 83640 g/mol (M_n) el cual es superior al del telequérico original (59567 g/mol), por lo que posiblemente el producto solo alcanzó una funcionalidad de 1 y es por ello que no alcanzó un peso superior.

Por medio de difracción de rayos x (figura 6.10.5) se observaron los picos de difracción de la arcilla en los productos con un ligero grado de intercalación similar al que se observaba para la materia prima utilizada, por lo que aun después de esta reacción los compuestos siguen presentado una nanoestructura.

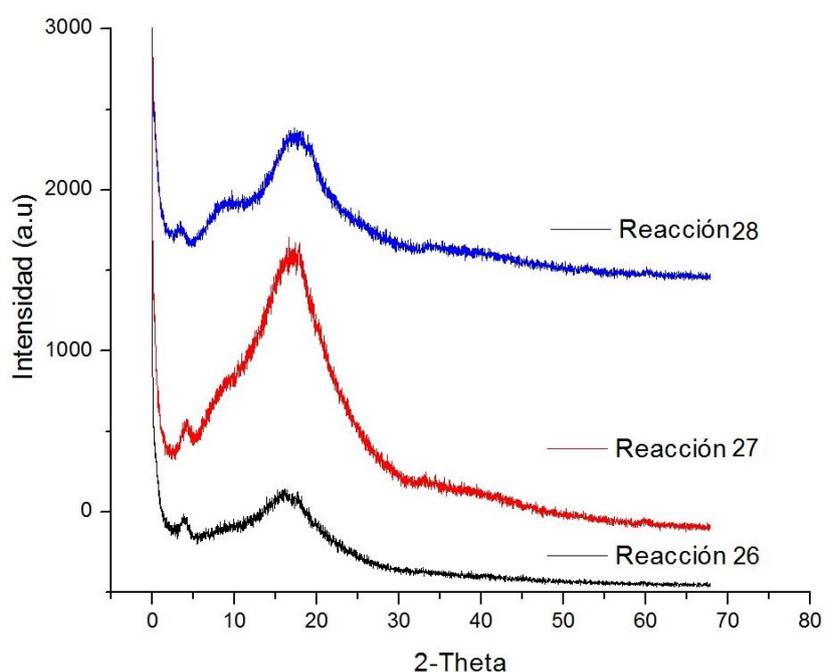


Figura 6.10.5. Diffractograma de los poliuretanos formados a partir de los nanocompuestos hidroxitelequéricos, reacciones 26, 27, 28.

Capítulo VII: Conclusiones

Se logró la síntesis nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxilo, con rendimientos mayores al 90% a través de reacciones vía metátesis, utilizando catalizadores metal-carbeno a base de rutenio (Hoveyda-Grubbs 2^a Gen) y las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, 9-Decen-1-ol y *cis*-2-buten-1,4-diol; como agentes de transferencia de cadena.

Los nanotelequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi fueron cambiados a grupos *bis*-hidroxilo satisfactoriamente.

Se obtuvo un control sobre el peso molecular, de los nanocompuestos telequéricos provenientes de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, y se comprobó que los distintos porcentajes de la arcilla MMT-M empleados no interfirieron en el control del peso molecular de los productos, ni provocaron la desactivación del catalizador.

Para los nanotelequéricos sintetizados a partir de la olefina 9-Decen-1-ol, se obtuvo una mezcla de productos con funcionalidad de dos y mayoritariamente de uno.

Los nanotelequéricos presentaron una excelente dispersión de la arcilla en la matriz oligomérica en los casos donde se utilizó la arcilla MMT-M, algunos alcanzaron un estado intercalado y otros el estado exfoliado. Esta dispersión no se favoreció en aquellas donde se utilizó una cantidad mínima de disolvente.

La temperatura de descomposición aumentó ligeramente con la presencia de la arcilla MMT-M y temperatura de transición vítrea, no se modificó.

Se sintetizaron nanocompuestos de poliuretano a partir de los nanotelequéricos con grupo terminales hidroxilo, con rendimientos superiores al 90%.

Capítulo VIII: Perspectivas.

Se planea llevar a cabo la síntesis de nuevos nanocompuestos de poliuretano, probando diferentes tipos de poliisocianatos, diferentes porcentajes de arcilla y diferentes pesos moleculares y que permitan la obtención de una gran variedad de productos con diferentes propiedades.

Los nuevos compuestos pueden tener mejores propiedades mecánicas, debido a la incorporación de la arcilla y a la buena interacción interfacial con el hule natural por que se espera realizar estudios con los nanotelequélidos formados y principalmente con los nanocompuestos de poliuretano.

Se espera trabajar con hule industrial y con derivados el hule como otras posibles fuentes de este polímero.

Capítulo IX: Referencias

Hule

- [1] Viesca T. C. (1986). *El hule en la religión prehispánica: El hule en México*. Ediciones Copilco S.A. México, D.F. pp. 21-44.
- [2] Martínez, C. (1996). *El hule en las culturas prehispánicas*. Ediciones Copilco. S.A. México, D.F. pp. 95-102.
- [3] Rojo, G. Martínez, R. Jasso, J. (2011). *El cultivo del hule en México*. (1). Universidad autónoma Indígena de México. México.
- [4] International rubber study group. (2015). Quarterly statistics. Recuperado el 19 de enero de 2017 de <http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx>.
- [5] FAOSTAT. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Dirección de Estadística. Base de datos.
- [6] Sistema producto hule (2012). SAGARPA Recuperado el 24 de enero de 2017 de <http://www.sagarpa.gob.mx/agricultura/Documents/Cultivos%20Agroindustriales/Impactos%20hule%20.pdf>.
- [7] Dios de la Cruz, O. Leshner, J. Gallardo, Manuel. Molina, R & Gómez, F. (2015) Importancia de la detección de la variación somaclonal en el árbol del hule. *kuxulkab', tierra viva o natural en voz Chontal*. 21(40) 5-9.
- [8] Puigdomènech, P. (1986). *Enciclopedia de las Ciencias; Las plantas, el mundo de la botánica*. Ediciones Orbis S.A. p 132.
- [9] Mikell P. Groover. (1997). *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Pearson, preatice Hall. México.
- [10] Peter A. Norman H. (1999), *the rubber formulary*, Noyes publications, New york, USA. pp 1-8.
- [11] Blow, C. M. (1971). *Rubber Technology and Manufacture*. Butterworth and Co. London.
- [12] Swanson, C.L., Buchanan, R.A. & Otey F.H. (1979). Molecular Weights of Natural Rubbers from Selected Temperate Zone Plants. *Journal of applied polymer science*. 23(3), 743-748.

[13] Berins ML (1991) *Plastics engineering. Handbook of the Society of Plastics Industry Inc.* Chapman & Hall, New York.

[14] Park S, Schapery R. (1997). A viscoelastic constitutive model for growing damage. *International Journal of Solids and Structures*. 34(8), 931–947

[15] Sentheshanmuganathan, S. (1975). Some aspects of lipids chemistry of natural rubber, *Proceedings International Rubber Conference*, 457-469.

[16] Stern H.J. (1967). *Rubber, Natural and Synthetic*, Maclaren, London.

[17] Graves, D.F. Rubber. *Kent and riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology*. p 689.

[18] Adhikari, B. Maiti, S. (2000). Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. 25(7), 909-948

[19] Sadaka, F, Campistron, I. Laguerre, A. Pilard, F. (2012). Controlled chemical degradation of natural rubber using periodic acid: Application for recycling waste tyre rubber. *Polymer degradation and stability*. 97(5), 816-828

[20] Sverdrup EF. US Patent 2,494,593, 1949.

[21] Tewksbury LB Jr., Howland LH. Can Patent 2,469,529, 1949.

Refuerzos

[22] Waddell, W.H. Evans, L.R. (1996). Use of Nonblack Fillers in Tire Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 69(3), 377-423.

[23] Arroyo, M. López-Manchado, M.A. Herrero, B. (2003). Organo montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer*. 44(8), 2447–2453.

[24] Arroyo, M. López-Manchado, M.A. Herrero, B. (2003). Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. *Polymer international*. 52(7), 1070–1077.

[25] Joly, S. Garnaud, G. Ollitrault, R. & Bokobza, L. (2002). Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber. *Chemistry of Material*. 14(10), 4202–4208.

- [26] Alwis, G. M. C. Ratnayake, U. N. & Kottegoda, N. (2013). Reinforcement and curing characteristics of organoclay filled natural rubber nanocomposites. *Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka*. (93), 89-103.
- [27] Rattanasom, N. Saowapark, T. & Deeprasertkul, C. (2007). Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*. 26(3), 369–377.
- [28] Blumstein, A. (1965). Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. *Journal of Polymer Science part A*. 3(7), 2665.
- [29] Fujiwara, S., Sakamoto, T. (1976). Method for Manufacturing a Clay-Polyamide Composite. Kokai Patent Application, no. SHO 51_1976.-109998
- [30] Al-Saleh, M. Sundararaj, U. (2009). A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* 47(1), 2–22.
- [31] Reynaud, E. Jouen, T. Gauthier, C. Vigier, G. & Varlet J. (2001). Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*. 42(21), 8759–8768.
- [32] Bhowmick, A.K. Bhattacharya, M. Mitra, S. Dinesh Kumar, K. Maji, P.K. Choudhury, A. et al. (2011). Morphology–Property Relationship in Rubber-Based Nanocomposites: Some Recent Developments. *Advances in Polymer Science* 239, 1–84.
- [33] Gert H. G.C. Basak M. Bhattacharya A.K. Bhowmick A. Choudhury A. Das R.N. Datta. et al. (2011) *Advanced Rubber Composites*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York.
- [34] Vargas-Rodríguez, Y. Gómez-Vidales, V. Vázquez-Labastida, E. García-Bórquez, A. Aguilar-Sahagún, G, et al. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 25(1), 135-144.
- [35] Cuéllar, A. Mesa, F. Vargas, C. Perilla, J. (2010). Characterization of polyurethane-urea/ montmorillonite nanocomposites using XRD and μ -Raman. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. (54), 57-64.

- [36] Varghese, S. & Kocsis, J. (2003). Natural Rubber-based Nanocomposites by Latex Compounding with Layered Silicates, *Polymer*. 44(17), 4921–4927
- [37] Lan, T. Pinnavaia, T.J. (1994). Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of Material*. 6(12), 2216– 2219.
- [38] Betega de Paiva, L. Rita, A. & Valenzuela, F. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied clay science*. 42(1-2), 8-24.
- [39] H. Ismail & R. Ramli. (2008). Organoclay Filled Natural Rubber Nanocomposites: The Effects of Filler Loading and Mixing Method. *Journal of reinforced plastics and composites*, 27(16-17), 1909-1924.

Metátesis

- [40] Nevado, C. (2007). La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos. *Anales de Química*. 1(1), 15–22.
- [41] Schuster, M. & Blechert, S. (1997). Olefin Metathesis in Organic Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 36(19), 2036-2056.
- [42] Pineda, A. Tlenkopatchev, M. López, M. & Riande, E. (2002). Synthesis and Gas Transport Properties of New High Glass Transition Temperature Ring-Opened Polynorbornenes. *Macromolecules*. 35(12), 4677-4684.
- [43] Tlenkopatchev, M. Vargas, J. López, M. & Riande, E. (2003). Gas Transport in Polymers Prepared via Metathesis Copolymerization of *exo-N* Phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide and Norbornene. *Macromolecules*. 36(22), 8483–8488.
- [44] Vargas, J. Santiago, A. Tlenkopatchev, M. López, M. Laguna, M & Riande, E. (2007). Gas Transport and Ionic Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Functionalized Imide Side Groups. *Macromolecules*. 40(3), 563–570
- [45] Pineda, A. Masiel, A. Tlenkopatchev, M. (2002). Synthesis of high- T_g polymers by ring-opening metathesis polymerization of *N*-cycloalkylnorbornene dicarboximide. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 203(12), 1811-1818.

- [46] Lamarre, D. Bailey, M. Bolger, G. Cameron, D. Cartier, M. Faucher, et al. (2002). The Discovery of BILN-2016-an orally bioavailable small molecule inhibitor of the HCV serine protease and a promising antiviral for treatment of hepatitis C. *Hepatology*. (36), 279A.
- [47] Hérisson, J. & Chauvin, Y. (1971). Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfinas acycliques. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 141(1), 161–176.
- [48] Katz, T. & McGinnis, J. (1975). Mechanism of the olefin metathesis reaction. *Journal of the American Chemical Society*. (97), 1592–1594.
- [49] R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr (1975). Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 97(6), 3265–3267.
- [50] Chauvin, Y. (2006). Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*. 45(23), 3740-3747
- [51] Alimuniar, A. Yarmo, M. Rahman, M. Kohjiya, S. Ikeda, Y. & Yamashita, S. (1990). Metathesis degradation of natural rubber. *Polymer Bulletin*. 23(1), 119
- [52] Hummel, K. Kiattanavith, N. & Bernard, E. (1993). Determination of carbon black fillers in vulcanizates of natural rubber by metathesis degradation. *Macromolecular materials and engineering*. 207(1), 137-143.
- [53] Gutiérrez Flores, S. (2006). Degradación controlada de hule natural vía reacción de metátesis por catalizadores a base de alquilidenos de rutenio. Tesis de maestría. Instituto de investigaciones de materiales. UNAM.
- [54] Gutiérrez, S. Tlenkopatchev, M. (2010). Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polymer Bulletin*. 66(8), 1029-1038.
- [55] Martínez, A. Gutiérrez, S. Tlenkopatchev, M. (2012). Metathesis transformations of natural products: Cross-metathesis of natural rubber and mandarin oil by Ru-alkylidene catalysts. *Molecules*. 17(5), 6001-6010.

- [56] Gutiérrez, S. Tlenkopatchev, M. (2009). Degradation of Natural Rubber Via Cross-Metathesis With Functionalized Olefins Using Ruthenium Alkyliden Catalysts. *Suplemento De La Revista Latinoamericana De Metalurgia Y Materiales*. (4), 1463-1467.
- [57] Solanky, S. Campistrone, I. Laguerre, A. Pilard, J. (2005). Metathetic Selective Degradation of Polyisoprene: Low-Molecular-Weight Telechelic Oligomer Obtained from Both Synthetic and Natural Rubber. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206(10), 1057–1063.
- [58] Watson, M. Wagener, K. (1998). Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Depolymerization: Ethenolysis of 1,4-Polybutadiene Using a Ruthenium Complex. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 37(12), 1857-1861.
- [59] Reyes Gómez, S. E. (2013). Estudio de la metátesis cruzada del látex y hule natural con aceites esenciales usando nuevos catalizadores vinilidenos de rutenio. Tesis de maestría. Instituto de investigaciones de materiales. UNAM.
- [60] Tlenkopatchev, M.A., Barcenas A., & Fomine S. (1999). Computational study of metathesis degradation of rubber, 1: Distribution of cyclic oligomers via intramolecular metathesis degradation of cis-polybutadiene. *Macromolecular theory and simulations*. 8(6), 581-585.
- [61] Tlenkopatchev, M, Barcenas A., & Fomine S. (2001). Computational study of metathesis degradation of rubber, 2. distribution of cyclic oligomers via intramolecular metathesis degradation of natural rubber. *Macromolecular theory and simulations*. 10 (5), 441-446.
- [62] Fomine, S. Tlenkopatchev, M.(2010). Computational modeling of renewable molecules. Ruthenium alkylidene-mediated metathesis of trialkyl-substituted olefins. *Organometallics*, 29, 1580–1587.
- [63] Pruchnik, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York, 1990.
- [64] Fischer, E. O.; Maasbol, A. (1964). On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex *Angewandte Chemie-International Edition*. 3(8), 580-581.

- [65] Schrock, R.R., Bazan, G. C., DiMare, M., Murdzek, J. S., O'Regan, M., & Robbins, J. (1990). Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. *Journal of the American Chemical Society*. 112 (10), 3875-3886,
- [66] Patton, J., Boncella, J. & Wagener K. (1992). Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization: the synthesis of unsaturated polyesters. *Macromolecules*. 25 (15), 3862–3867.
- [67] Wagener K. & Brzezinska, K. (1991). Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization: the synthesis of unsaturated polyesters. *Macromolecules*. 24 (19), 5273-5277.
- [68] Schwab, P., France, M., Ziller, J., & Grubbs, R. (1995). A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts- Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{=CHR}')(\text{PR}_2)_2]$ and Its Reactions. *A journal of the gesellschaft deutscher chemiker*. 34 (18), 2039-2041.
- [69] Huang, J. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. (1999). Olefin Metathesis-Active Ruthenium Complexes Bearing a Nucleophilic Carbene Ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 121(12), 2674-2678.
- [70] Huang, J. K.; Schanz, H. J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. (1999). Influence of Sterically Demanding Carbene Ligation on Catalytic Behavior and Thermal Stability of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics*, 18(25), 5375-5380.
- [71] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic Letters*, 1(6), 953-956.
- [72] Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. (1999). Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazol-2-ylidene ligands. *Tetrahedron Letters*. 40(12), 2247-2250.

[73] Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. (2000). Synthesis of Functionalized Olefins by Cross and Ring-Closing Metatheses. *Journal of the American Chemical Society*, 122(15), 3783-3784.

[74] Ding, S., Grubbs, R., Lee, C.W., Scholl M. (1999). Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic letters*. 1 (6), 953-956.

[75] Hoveyda, A. & Zhugralin, A. (2007) The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction, *Nature*, 450(7167), 243-251.

[76] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. (2000). Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts *Journal of the American Chemical Society*. 122(34), 8168-8179.

[77] Robert H. Grubbs. (2003). *Handbook of metathesis*. Alemania: Wiley-VCH..

Telequéricos

[78] Uraneck, C.A., Hsieh, H.L. and Buck, O.G. (1960). Telechelic polymers. *Journal of polymer science part a*. 46(148), 535-539.

[79] Goethals E. *Telechelic polymers: synthesis and applications*. Boca Raton (FL): CRC Press; 1989

[80] Mehmet Atilla Tasdelen, Muhammet U. Kahveci, Yusuf Yagci. (2010). Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods. *Progress in Polymer Science*. 36(4), 455-567.

[81] Mishra M. & Yagci Y. (2009). *Handbook of vinyl polymers: radical polymerization, process, and technology*. Francia. Boca Raton CRC Press/Taylor.

[82] Mohd, H. & Ebdon, J. (1998). Telechelic liquid natural rubber: a review. *Progress in Polymer Science*. 23(2), 143-177.

- [83] Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, M. & Higashimura T. (1995). Polymerization of methyl methacrylate with the carbón tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)methylaluminumbis(2,6-di-tert butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5). 1721–1723.
- [84] Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. (2001). New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*. 101(12). 3661-3688.
- [85] Lai, J. Egan, D. Hsu, R. Lepilleur, C. Lubnin, A. Pajerski, A. & Shea, R. (2006). Capítulo 37: Applications of Telechelic Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymers. ACS Symposium Series; American Chemical Society. *Controlled/Living Radical Polymerization*. (pp. 547-563). Washington, DC.
- [86] Coessens, V. Pintauer, T. Matyjaszewski, K. (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*. 26(3), 337-377.
- [87] Jagur-Grodzinski J. (2002). Functional polymers by living anionic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. 40(13), 2116–2133.
- [88] Higashimura T, Sawamoto M. (1985). Polymer synthesis by cationic polymerization: living and functionalized polymers. *Macromolecular chemistry ans physics*. 12 (suplemento S19851).153-161.
- [89] Tlenkopatchev, M & Gutiérrez, S. (2013). *Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales*, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania,
- [90] Wagener KB, Boncella JM, Nel JG. (1991). Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. *Macromolecules*. 24(10), 2649-2657.
- [91] Marmo JC, Wagener KB. (1993). Acyclic diene metathesis (ADMET) depolymerization-synthesis of mass-exact telechelic polybutadiene oligomers. *Macromolecules*. 26(8), 2137–2138.

- [92] Marmo JC, Wagener KB. (1995). Admet depolymerization-synthesis of perfectly difunctional ($f=2.0$) telechelic polybutadiene oligomers. *Macromolecules*. 28(8), 2602–2606.
- [93] Marciniak B, Malecka E, Gulinski J, Grundwald-Wyspianska M, Lewandowski M. (2001). Functionalization vs. degradation of 1,4-polybutadiene by ruthenium complex catalyzed reaction with vinylsilanes. *Canadian Journal of Chemistry*. 79, 775–779.
- [94] Chung TC. (1992). Synthesis of functional polymers via borane monomers and metathesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*. 76(5), 15–31.
- [95] Burelo Torres, J. M. (2014). Síntesis de nanocompuestos a base de hule natural usando catalizadores de vinilidenos de rutenio. Tesis de maestría. Instituto de investigaciones de materiales. UNAM.
- [96] Solanky SS, Campistron IN, Laguerre A, Pilard JF. (2005). Metathetic selective degradation of polyisoprene: low-molecular-weight telechelic oligomer obtained from both synthetic and natural rubber. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206(10), 1057-1063.
- [97] Hillmyer, M. Nguyen, S. & Grubbs, R. (1997). Utility of a Ruthenium Metathesis Catalyst for the Preparation of End-Functionalized Polybutadiene. *Macromolecules*. 30(4), 718-721.
- [98] Cunliffe AV, Hartley DB, Kingston SB, Richards DH, Thompson D. (1981). Reactions of living polytetrahydrofuran with amines. 1. Pyridine. *Polymer*. 22(1), 101-107.
- [99] Kizilyar N, Toppare L, Onen A, Yagci Y. (1999). Synthesis of conducting PPy/PTHF copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 71(5), 713–720.
- [100] Christopher W. Bielawski and Robert H. Grubbs. (2000). Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *A journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*. 39 (16), 2903-2906.
- [101] Nguyen, S., Johnson, K. & Grubbs, R. (1992). Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. *Journal of the American Chemical Society*. 114(10), 3974-3975.

[102] Nguyen. S. (1995). The designs, syntheses and applications of well-defined, single component group VIII olefin metathesis catalysts. PhD thesis, California Institute of Technology.

[103] Bielawski, C., Scherman, O. & Grubbs, R. (2000). Highly efficient syntheses of acetoxy- and hydroxy-terminated telechelic poly(butadiene)s using ruthenium catalysts containing *N*-heterocyclic ligands. *Polymer* 42(11), 4939-4945.

[104] Kébir, N. Morandi, G. Campistron, I. Laguerre, A. & Pilard, J. F. (2005). Synthesis of well defined amino telechelic *cis*-1,4-oligoisoprenes from carbonyl telechelic oligomers; first studies of their potentialities as polyurethane or polyurea materials precursors *Polymer*. 46(18), 6844-6854.

[105] Kébir, N. Campistron, I. Laguerre, A. Pilard J. Bunel, C. & Couvercelle, J. Use of hydroxytelechelic *cis*-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs). Part 1. Influence of molecular weight and chemical modification of HTPI on the mechanical and thermal properties of Pus. *Polymer*. 46(18), 6869-6877.

Poliuretano

[106] Bayer, O. (1947). Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*, 59(9). 257-272.

[107] Thomson, T. (2004). polyurethane as specialty chemicals, principles and applications. CRC press, Washington, D.C.

[108] Kébir, N. Campistron, I. Laguerre, A. Pilard, J. Bunel, C. Couvercelle, J & Gondard, C. (2005). Use of hydroxytelechelic *cis*-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs). Part 1. Influence of molecular weight and chemical modification of HTPI on the mechanical and thermal properties of Pus. *Polymer*. 46(18). 6869-6877.