

## SÍNTESIS CUANTITATIVA DE COPOLÍMEROS ESTIRENO-BUTADIENO CARBOXILADOS

Vladimir Alonso Escobar Barrios<sup>1</sup>, Rafael Herrera Nájera<sup>2</sup> y Sergio Corona Galván<sup>1\*</sup>

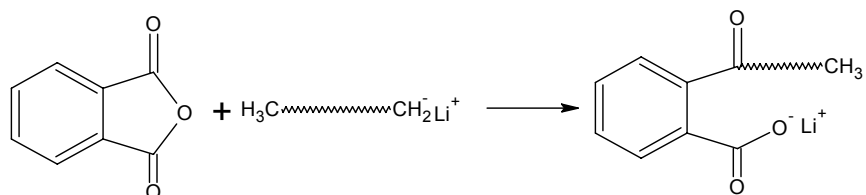
<sup>1</sup>Dynasol Elastómeros S.A. de C.V., Carretera Tampico-Mante Km. 28.5, Altamira Tam. 89600, México. scorona.dynasol@mail.girsa.com.mx

<sup>2</sup>Facultad de Química-UNAM, Cd. Universitaria, México, D.F.

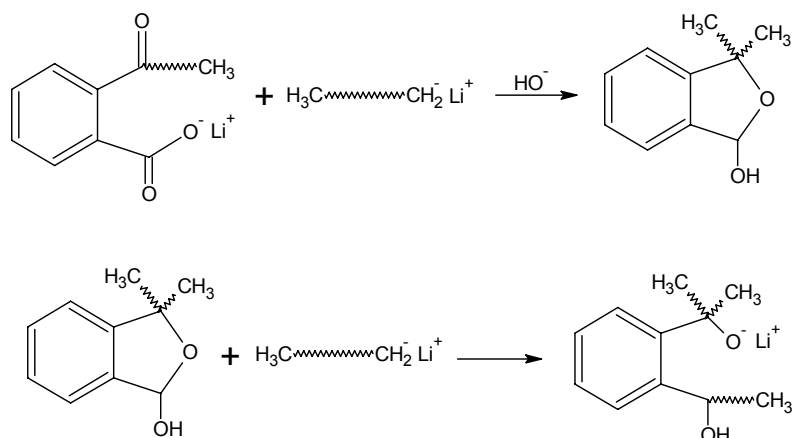
Se reporta la síntesis a nivel laboratorio de copolímeros de estireno y butadieno con un grupo carboxílico al final de la cadena, empleando la metodología de polimerización aniónica. Los métodos usuales de carboxilación de polímeros incluyen la reacción de los polímeros vivientes con CO<sub>2</sub><sup>1</sup> y con halogenuros de anhídrido<sup>2</sup>. En ambos casos se obtienen niveles de funcionalización bajos, y ocurre la formación de productos acoplados. El empleo de CO<sub>2</sub> tiene la complicación adicional de la formación de pseudo-geles,<sup>3</sup> especialmente durante la síntesis de polímeros de bajo peso molecular, lo que trae como consecuencia funcionalizaciones incompletas y la ocurrencia de reacciones secundarias, afectando los pesos moleculares y la polidispersidad de los polímeros.

Los polímeros se sintetizaron mediante polimerización aniónica, empleando adición secuencial de monómeros, seguido de la adición al medio de reacción de sustancias electrofílicas capaces de funcionalizar a los productos de forma terminal. Empleando anhídrido ftálico como agente de funcionalización ocurren reacciones competitivas de funcionalización y de acoplamiento del polímero activo con el anhídrido (Esquemas 1 y 2), en el cual la relación molar de los componentes determina las cantidades relativas del polímero lineal funcionalizado y de polímero acoplado. Las inconveniencias principales del uso de anhídrido ftálico fueron el empleo de tetrahidrofurano para disolverlo, y la formación de productos acoplados. Utilizando el anhídrido hexahidro-4-metil ftálico, fue necesaria la adición previa de óxido de propileno para abatir la formación de polímeros acoplados y para lograr la funcionalización deseada (Esquema 3). Se encontró que se requiere adicionar óxido de propileno en cantidades estequiométricas, respecto a los centros activos, y que es necesario permitir que la reacción de éste con las cadenas de polibutadienil litio sea cuantitativa. Se estipula que la nucleofilicidad de los centros activos alcoxilitiados es menor a la observada para el polibutadienil litio, lo que elimina las reacciones de acoplamiento. La hidroxilación y posterior carboxilación de las cadenas quedó demostrada mediante la combinación de las técnicas de GPC y RMN <sup>1</sup>H. Simulaciones de RMN <sup>1</sup>H con moléculas de oligómeros funcionalizados permitieron corroborar las observaciones experimentales. Asimismo, mediante RMN <sup>1</sup>H se estimó que el nivel de carboxilación en polibutadienos de bajo peso molecular fue de 93%.

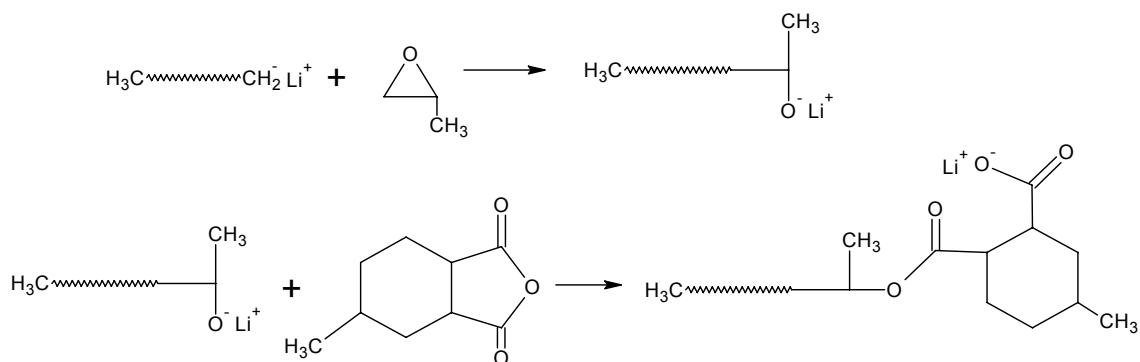
Esquema 1.- Reacción de funcionalización



Esquema 2.- Reacción de acoplamiento



Esquema 3.- Funcionalización usando óxido de propileno como intermediario



## REFERENCIAS

1. R.P. Quirk y W. Chen, *Makromol. Chem.*, **183**, 2071 (1982).
2. I. Park, J.W. Barlow y D.R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1329 (1991).
3. H.L. Hsie y R.P. Quirk, "Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications", Marcel Dekker, Nueva York, 1996.