

PRODUCCIÓN DE MATERIALES ELÁSTICOS POR POLIMERIZACIÓN DE α,ω -DIENOS ACÍCLICOS VÍA METÁTESIS

por

Fabio Zuluaga¹, Kenneth B. Wagener² & Piotr Matloka²

Resumen

Zuleta, F., K. B. Wagener & P. Matloka. Producción de materiales elásticos por polimerización de α,ω -dienos acíclicos vía metátesis. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **29** (111): 289-294. 2005. ISSN 0370-3908.

Los elastómeros son macromoléculas cuya longitud puede incrementarse hasta un 400 % cuando son sometidos a una fuerza externa, pero que regresan a su longitud inicial una vez ésta cesa de actuar. En este artículo se describe la aplicación de una reacción de polimerización recientemente descubierta, metátesis, en la obtención de materiales elásticos. Efectivamente, el uso de los principios básicos que explican el fenómeno de la elasticidad, en la polimerización de α, ω -dienos acíclicos, mediante la reacción de metátesis, dio lugar a la transformación de materiales inicialmente frágiles al estiramiento, en materiales crecientemente elásticos.

Palabras clave: Polímeros elásticos, metátesis, dienos acíclicos.

Abstract

Elastomers are macromolecules whose length increases up to 400% upon stress, but return to their initial length once this stress is released. The application of a recently discovered polymerization reaction, metathesis, in the obtention of elastomeric materials is described here. As a matter of fact, the use of the basic principles explaining the phenomenon of elasticity, in the polymerization of α, ω -acyclic dienes via metathesis, ADMET, allowed the transformation of materials with no elastic properties in materials increasingly elastic.

Key words: elastomeric polymers, methathesis, ADMET, acyclic dienes.

¹ Grupo de Síntesis y Mecanismos de Reacción en Química Orgánica, Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

² The George and Josephine Butler Laboratories, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, USA

1. Introducción

Metátesis, del griego meta (cambio) y tithemi (lugar) se ha aplicado en química para indicar una reacción en donde dos alquenos se combinan, en presencia de un catalizador metálico, para intercambiar los carbonos involucrados en sus enlaces dobles, como se ilustra en la figura 1.

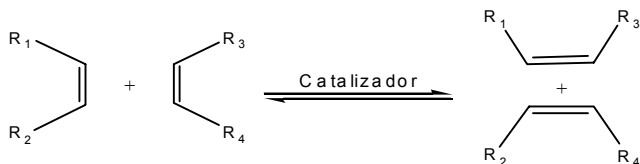


Figura 1. Reacción de metátesis

Esta reacción fue mencionada por primera vez en una patente¹, y fue registrada en algunos procesos industriales,^{2,3} en los años sesenta. Calderón y colaboradores^{4,5} descubrieron una serie de catalizadores tipo Ziegler capaces de producir metátesis y fueron quienes acuñaron este término. La reacción es un verdadero equilibrio cuyo sentido depende de factores termodinámicos y cinéticos. Su aplicación en la síntesis de compuestos cíclicos y acíclicos como monómeros y polímeros especiales, productos naturales y en química fina, ha demostrado su gran versatilidad.

En el campo de los polímeros se han aprovechado dos tipos de metátesis, una, la polimerización vía metátesis por apertura de anillos (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP) y la polimerización de α , ω -dienos acíclicos (Acyclic Diene Metathesis Polymerization, ADMET). En la figura 2 se presentan los esquemas para estas dos reacciones las cuales, de ahora en adelante, vamos a identificar con sus siglas en inglés. Una diferencia fundamental entre estos dos métodos de polimerización radica en que, mientras ROMP se propaga por una reacción en cadena cuya fuerza motriz es la liberación de las tensiones del monómero cíclico, ADMET es una policondensación en donde la liberación de etileno conduce la reacción hacia la formación completa de productos.

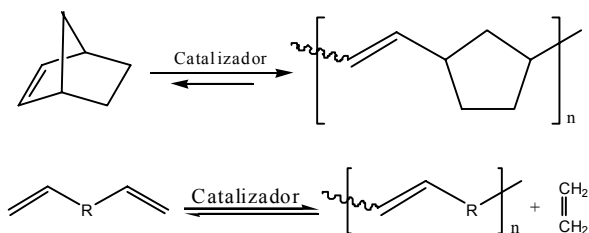


Figura 2. Polimerización por apertura de anillo vía metátesis, ROMP, (arriba) y Polimerización de dienos acíclicos vía metátesis, ADMET (abajo).

Tanto ROMP como ADMET han sido ampliamente estudiadas como se puede apreciar en diferentes recopilaciones⁶⁻⁹.

El éxito de estas polimerizaciones ha sido posible gracias a la síntesis de catalizadores organometálicos, ver figura 3, en la cual han sido pioneros Richard R. Shrock y Robert H. Grubbs, a tal punto que los respectivos catalizadores se conocen con el nombre de estos investigadores.

Aunque se conocían sugerencias sobre la posibilidad de policondensaciones por metátesis¹⁰, la polimerización de dienos acíclicos por la vía exclusiva de la metátesis, ADMET, fue alcanzada por primera vez en el grupo del profesor Kenneth B. Wagener en la Universidad de Florida. Inicialmente se llevó a cabo la polimerización de 1,5-hexadieno y 1,9-decadieno¹¹, utilizando como catalizador una mezcla 1:4 de hexacloruro de tungsteno y dicloruro de etil Aluminio, obteniéndose además de etileno, polioctenamero y polibutadieno, respectivamente.

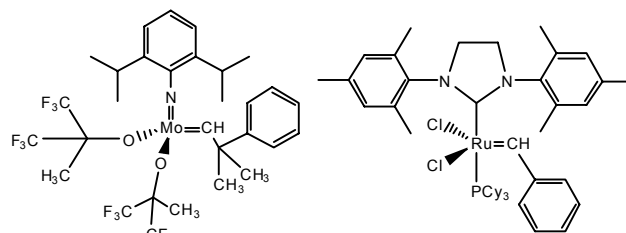


Figura 3. Catalizadores de Grubbs y de Shrock.

Sin embargo, los pesos moleculares de estos polímeros fueron menores de 5000 (VPO) y adicionalmente se obtuvo un producto no identificado. La hipótesis más plausible, que la reacción colateral fuera la polimerización vinílica vía carbocationes promovida por el ácido de Lewis, fue apoyada por un experimento en donde se utilizó estireno como compuesto modelo.¹² En vez del esperado compuesto de metátesis, estilbena, se obtuvo únicamente el producto de polimerización vinílica, poliestireno, lo cual es explicable dada la estabilidad del respectivo carbocatión bencílico generado por el ácido de Lewis. El paso siguiente fue el empleo de catalizadores organometálicos libres de ácidos de Lewis, afortunadamente disponibles gracias al trabajo de **Shrock**¹³. Efectivamente el uso de estos catalizadores dio lugar exclusivamente a la polimerización por metátesis de 1,9 decadieno y de butadieno generando polímeros con grados de polimerización cercanos a 500.¹⁴ Este hallazgo abrió la puerta a un campo muy interesante de investigación que ha dado muy buenos frutos en los últimos 12 años.

Mecanismo de Admet

El mecanismo para la polimerización via ADMET es semejante al propuesto por **Chauvin & Herrison**¹⁵ en 1971 para la llamada metátesis de intercambio. La especie activa es un carbeno metálico (un compuesto organometálico que contiene un doble enlace metal-carbono) el cual participa en la unión de las dos olefinas a través de un metalociclobutano intermediario. En la figura 4 se ilustra el mecanismo para ADMET. Un alquilideno metálico representado por L_nM (1), en donde L_n representa los ligandos unidos al metal M , interacciona con uno de los enlaces dobles del dieno (2) para generar un complejo π (3) el cual da lugar al metalociclobutano (4). Este se rompe para eliminar un alqueno y producir un monómero activado en donde el metal de transición está situado al final de la cadena (5). Este nuevo alquilideno interacciona con una molécula de monómero para dar otro metalociclobutano

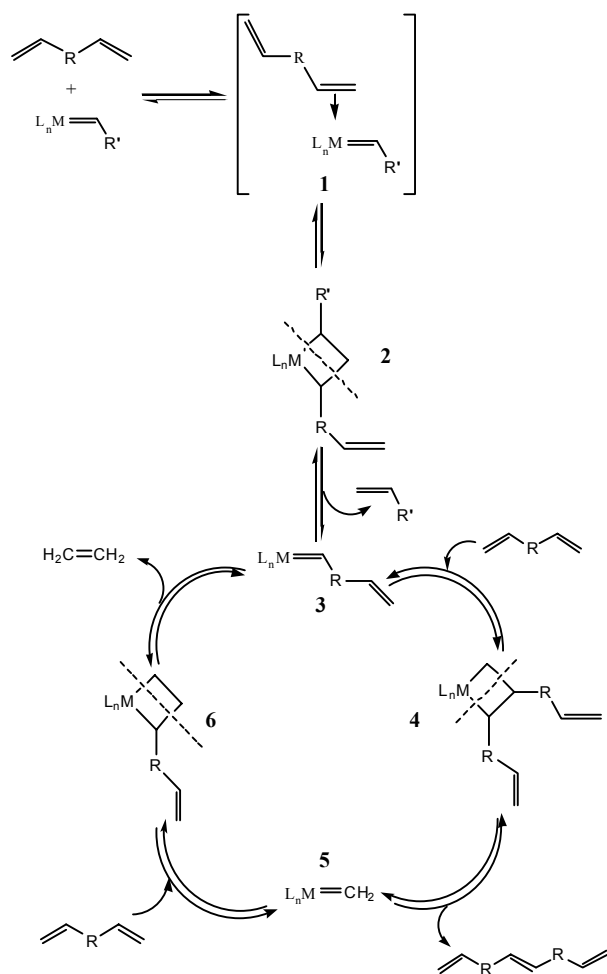


Figura 4. Mecanismo propuesto para ADMET.

Versatilidad de Admet

Se ha demostrado que tanto los catalizadores de Grubbs como los de Shrock, son tolerantes a diferentes funcionalidades, incluyendo heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno, silicio y grupos funcionales como ésteres, éteres y carbonatos, ver figura 5.

En principio, cualquier dieno terminal puede ser sujeto de homo o copolimerización vía ADMET. Sin embargo se ha descubierto que la funcionalidad introducida debe estar separada de los dobles enlaces por 3 metilenos al menos, en lo que se ha denominado el efecto negativo del grupo vecino (negative neighbouring group effect)¹⁶, ya que podría haber interacciones ácido-base entre el heteroátomo y el metal.

Otro punto importante es la pureza del monómero ya que ADMET es una polimerización por etapas. La presencia de impurezas, que puedan coordinarse con el metal, o de monoenos o alquinos que darían lugar a la reacción de metátesis, tendrían efectos en el peso molecular del polímero.

Se han polimerizado muchos hidrocarburos con alquenos terminales tanto alifáticos como aromáticos. El 1,9-decadieno se puede obtener comercialmente con alto grado de pureza y por lo tanto se ha utilizado como patrón de comparación en estudios de reactividad de otros monómeros. Entre otros polímeros derivados de hidrocar-

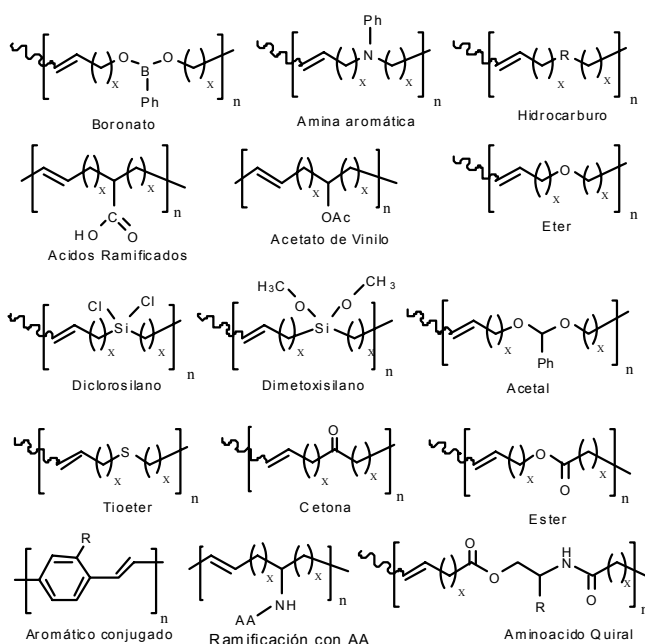


Figura 5. Algunas de las funcionalidades polimerizables por ADMET.

buros podemos mencionar polibutadieno, poliacetileno,¹⁷ poly(p-fenilen)octileno, y poli(1,4-parafenilenvinileno).¹⁸

Arquitectura molecular y estudios de modelación

El diseño de nuevos materiales requiere una escogencia muy cuidadosa de los monómeros con el objeto de obtener las propiedades deseadas como separación de microfase (elastómeros termoplásticos), comportamiento anfifílico, o compatibilidad para polímeros mezclados (blends). Se han sintetizado oligómeros terminados en dobles enlaces que pueden ser copolimerizados con otros dienos. Por ejemplo se han utilizado politetrahidrofurano y poliisobutileno con dobles enlaces terminales, los cuales tienen bajas temperaturas de transición vítrea, para combinarlos con segmentos “duros” como poliésteres y poliuretanos.^{19,20}

Por otro lado, la incorporación de metales en medio de la cadena hidrocarbonada del monómero ha sido objeto de trabajos recientes. Es así como se han preparado policarbostannanos y policarbogermanos.²¹ La modelación del comportamiento de cristalización de poliolefinas mediante ADMET es un área de mucha actividad. Polioctenileno obtenido por ADMET de 1,9-decadieno, tiene una estructura lineal que contiene un doble enlace en cada unidad monomérica, separado del siguiente doble enlace por seis grupos metilenos. La hidrogenación de este polímero produce polietileno perfectamente lineal, una estructura obtenida por policondensación, que puede ser utilizada para modelar polímeros obtenidos por poliadición. La polimerización de dienos simétricos ramificados (con grupos metilos) y su posterior hidrogenación produce polietileno “perfectamente imperfecto”, es decir con ramificaciones situadas en sitios preestablecidos, el cual se puede utilizar como un modelo para copolímeros obtenidos por copolimerización de etileno y propileno.

Como se mencionó antes, ADMET es una reacción en equilibrio lo cual puede ser aprovechado para promover reacciones de depolimerización mediante el mismo mecanismo si se encuentran las condiciones apropiadas. Efectivamente se ha reportado la depolimerización de polímeros insaturados por adición de alilsilanos²², y etileno.^{23, 24}

Elastómeros vía Admet

Con el objeto de preparar elastómeros termoplásticos que por posterior exposición a la atmósfera se entrecruzarán, dando lugar a polímeros termofijos, ver figura 6, se

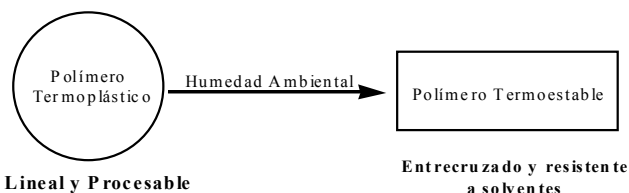


Figura 6. Obtención de un polímero termoestable a partir de un termoplástico, por hidrólisis de los grupos metoxi.

copolimerizaron 6,6,9,9-Tetrametoxi-6,9-disilatetradeca-1,13-dieno (carbosilano) con 7,7,9,9-Tetrametil-8-oxa-7,9-disilapentadeca-1,4-dieno (carbosiloxano).²⁵

Los grupos metoxi unidos al silicio en el carbosilano, constituyen grupos reactivos latentes, que se hidrolizan lentamente al ser expuestos a la humedad del medio ambiente dando lugar al entrecruzamiento de las cadenas a través de enlaces tipo siloxano. Los copolímeros entrecruzados obtenidos produjeron películas estables que pueden doblarse fácilmente pero con poca elongación.

Una de las posibles causas de la baja elongación fue atribuida a un insuficiente grado de entrecruzamiento. La adición de trialilsilano como agente entrecruzante en la polimerización dio lugar a películas con mayor grado de elongación.

Tratando de mejorar la elasticidad de las películas, se propuso incrementar la longitud del segmento central flexible del dieno ya sea por un polisiloxano o por polietilenglicol. En la selección de estos segmentos se tuvo en cuenta la baja temperatura de transición vítrea: $T_g = -123^\circ\text{C}$ para el polisiloxano y $T_g = -90^\circ\text{C}$ a -50°C para el polietilenglicol, dependiendo de su grado de polimerización.

La síntesis de α, ω -Poli(etilenglicol)-dieno se presenta en la figura 7, e implicó la reacción del polietilenglicol con una base fuerte para producir la sal binaria la cual combinada con 11-bromo-1-undeceno daría el monómero deseado. Cuando se utilizó polietilenglicol de peso

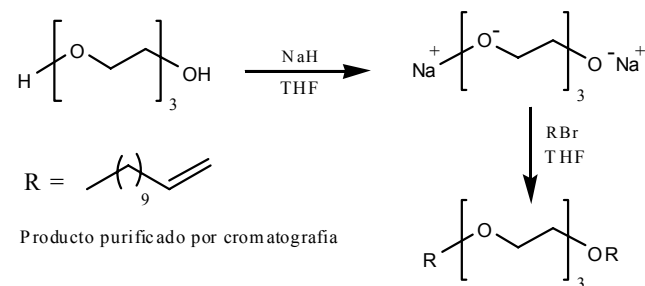


Figura 7. Síntesis del monómero.

molecular 1000 y 3000, y se adicionó butil-Litio, la sal respectiva precipitó inmediatamente impidiendo su posterior reacción con el bromuro de alqueno. La síntesis fue posible usando trietilenglicol y tetraetilenglicol los cuales mezclados con hidruro de sodio dieron sales binarias solubles, que con el bromuro de alqueno produjeron el monómero deseado.

La copolimerización de éste con el carbosilano, en presencia del catalizador de Grubbs y de un agente entrecruzante, permitió obtener materiales aún mas elásticos y se presenta en la figura 8.

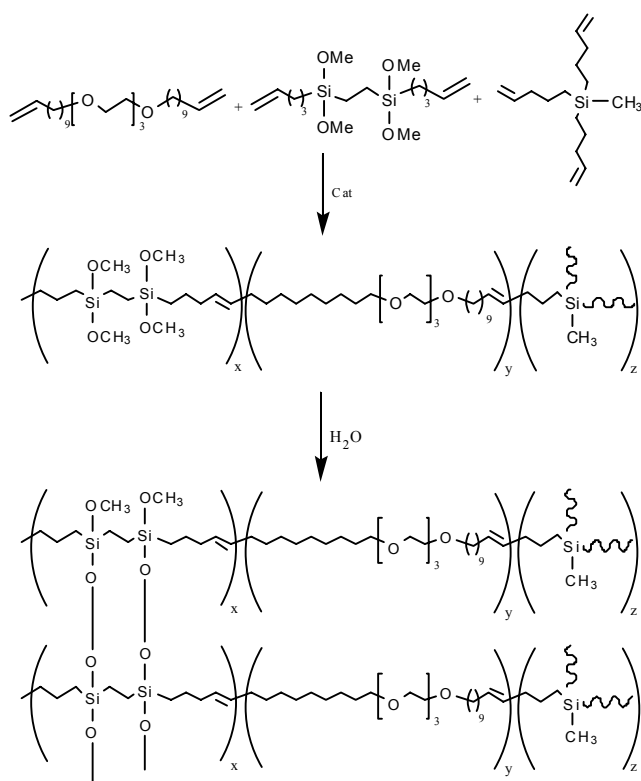


Figura 8. Polimerización con agente entrecruzante

Conclusiones

La polimerización de α ... ω -dienos acíclicos vía metátesis ADMET, puede emplearse para obtener materiales elásticos por medio de la utilización de dos monómeros, uno que contiene un espaciador flexible, segmento blando, y otro que contiene un segmento rígido. La copolimerización de dienos conteniendo un carbosilano y un carbosiloxano, produjo materiales flexibles pero con poca elongación. La adición de un agente entrecruzante,

trialilsilano, permitió mayor elongación. El reemplazo del espaciador flexible por trietilenglicol, conjuntamente con la adición del agente entrecruzante dio lugar a películas estables con mayor elongación aún.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad de Florida y a la agencia ARO por la financiación de este trabajo, a los integrantes de The George and Josephine Butler Laboratories, especialmente a John Sworen y Krystina Brzezinska, ahora en la Universidad de California, por su colaboración en valiosas discusiones. Fabio Zuluaga agradece a la Universidad del Valle por su año sabático y a COLCIENCIAS por su aporte financiero a través de los grupos de excelencia en la investigación.

Bibliografía

1. Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1964, 3,170.
2. Brzezinska, K. R.; Schitter, R.; Wagener, K. B. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 1544.
3. Calderón, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* 1967, 3327.
4. Calderón, N.; Offstead, E. A.; Judy, W. A. *J. Polym. Sci. A-1* 1967, 5, 2209
5. Davidson, T. A.; Wagener, K. B. Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. En *Synthesis of Polymers*; Schluter, A. D. Ed.; Materials Science and Technology Series; Wiley-VCH: Weinheim, 1999, p. 105.
6. Doyle, G. J. *Catal.* 1973, 30, 118. Dall'Asta, G.; Stigliani, G. Greco, A.; Matta, L. *Chim. Ind.* 1973, 55, 142. Korshak Y. V.; Teinkopatchev, M. A.; Dologoplosk, B. A.; Avdekina, E. G.; Kutepov, D. F. *J. Mol. Catal.* 1982, 15, 207
7. Eleuterio, H. S. US Patent No 3,074,918; 1957.
8. Gómez, F. G.; Wagener, K. B. En *Ring Opening Metathesis Polymerization and Related Chemistry*, Khosravi, E.; Szymanska-Buzar, T. Eds. Kluwer Acad. Publish. The Netherlands, 2002, p 285
9. Grubbs, R. H.; Khosravi, E. Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) and Related Processes. En *Synthesis of Polymers*; Schluter, A. D. Ed. Materials Science and Technology Series; Wiley-VCH: Weinheim, 1999, p 65.
10. Lindmark-Hamberg, M.; Wagener, K. B. *Macromolecules*, 1987, 20, 2949.
11. Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules*, 1993, 26, 2137.
12. Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules*, 1995, 28, 2602.
13. Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Shrock, R. J. *Amer. Soc.*, 1986, 108, 2771.

14. **Shrock, R.** Ring Opening Metathesis Polymerization. En *Ring Opening Metathesis Polymerization*; Bruneile, D. J. Ed.; Hanser: Munich, 1993, p. 129.
15. **Tao, D.; Wagener, K. B.** *Macromolecules*, 1994, 27, 1281.
16. **Thorn-Csanyi, E.; Klockman, O.** *Synth. Met.* 1999, 101, 664.
17. **Tindall, D.; Pawlow, J. H.; Wagener, K. B.** Recent Advances in ADMET Chemistry. En *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*; Furstner, A. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1998, p 183.
18. **Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A.** *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 2337.
19. **Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. P.; Hillmyer, M. A.** *Makromol. Chem.* 1990, 191, 365.
20. **Wagener, K. B.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. P.; Hillmyer, M. A.; Boncella, J. M.; Konzelman, J.; Smith, D. W.; Puts, R.; Willoughby, L.** *Rubber Chem. & Tech.* 1991, 64 (1), 83.
21. **Chauvin, Y.; Herrison, J. L.** *Makromol. Chem.* 1970, 141, 161.
22. **Wagener, K. B.; Brzezinska, K. R.; Anderson, J. D.; Younkin, T. R.; Steppe, K.; DeBoer, W.** *Macromolecules*, 1997, 30, 7363.
23. **Wagener, K. B.; Brzezinska, K. R.; Anderson, J. D.; Dilocker, S.** *J. Poly. Sci. A: Polym. Chem.* 1997, 35, 3441.
24. **Tindall, D.; Wagener, K. B.; Brzezinska, K. R.** *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 1999, 218 (2), 413.
25. **Watson, M. D.; Wagener, K. B.,** *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 1857.

Recibido el 22 de octubre de 2004

Aprobado para su publicación el 4 de abril de 2005