



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" POLIESTIRENOS AMINADOS Y CARBOXILADOS,
COMPATIBILIZANTES DE MEZCLAS DE POLIMEROS.
SINTESIS Y CARACTERIZACION."



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A:

P R E S E N T A:

ELENA GUADALUPE RAMIREZ LOPEZ



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1993



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 está 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.

I N D I C E

INDICE.

	Página
INTRODUCCION.	2
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.	4
1.1. Importancia de las mezclas de polímeros.	5
1.2. Métodos de preparación de mezclas poliméricas.	6
1.3. Compatibilidad en mezclas poliméricas.	7
1.4. Funcionalización de polímeros.	12
1.5. Funcionalización de poliestirenos.	13
CAPITULO 2. OBJETIVOS.	24
CAPITULO 3. DISCUSION Y RESULTADOS.	26
3.1. Síntesis de acilpoliestirenos.	28
3.2. Síntesis del carboxipoliestireno.	48
3.3. Síntesis del aminometilpoliestireno.	55
3.4. Estudio de SAN-aminometilado como compatibilizante en mezclas.	65
CAPITULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.	70
CAPITULO 5. ANEXO EXPERIMENTAL.	100
CAPITULO 6. CONCLUSIONES.	116
BIBLIOGRAFIA.	119

INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION:

Este trabajo forma parte de las investigaciones que se realizan en el proyecto "Funcionalización de polímeros para aleaciones con plásticos de ingeniería vía extrusión reactiva", que tiene el propósito de funcionalizar polímeros comerciales ya existentes, como el poliestireno, y así producir materiales con características especiales de resistencia mecánica, térmica, química y/o facilidad de procesamiento.

La utilidad de los polímeros funcionalizados depende de la naturaleza del polímero y del grupo funcional que se introduzca, siendo uno de los enfoques principales su aplicación como compatibilizantes en mezclas poliméricas.

El propósito de éste trabajo fue la obtención de poliestireno funcionalizado con grupos polares como amino y carboxilo que pudieran servir como compatibilizantes de mezclas de poliestireno con otros polímeros que tuvieran grupos compatibles con los anteriormente mencionados.

En la primera etapa del trabajo se llevó a cabo la funcionalización de poliestireno con halogenuros y/o anhídridos de ácido para producir cetonas sobre el anillo aromático y su posterior oxidación para transformarlas en el

ácido correspondiente, así como el desarrollo de un método para la cuantificación de la acilación de poliestireno por espectroscopía de IR.

Por otro lado se presentan las reacciones de clorometilación con el poliestireno y el copolímero SAN (poliestireno-acrilonitrilo) 70-30 y una posterior reacción de Gabriel para obtener el compuesto aminometilado.

Por último se estudió la aplicación de los compuestos aminometilados como compatibilizantes en mezclas de poliestireno con el copolímero SMA (poliestireno-anhidrido maleico).

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES

1.- ANTECEDENTES:

1.1 Importancia de las mezclas de polímeros.

Los polímeros se pueden clasificar tomando en cuenta sus diversas propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, así como sus campos de aplicación. En la actualidad se ha pretendido dividir a los polímeros en dos grandes grupos , uno de consumo masivo en el que se incluye un corto número de plásticos con buenas propiedades y bajo precio (commodity plastics) y otro constituido por un numeroso grupo de productos de alto precio y bajo consumo pero de importantes aplicaciones específicas en el campo de la construcción, componentes de máquinas, equipos de plantas químicas, etc., por lo que se les ha denominado plásticos de ingeniería (engineering plastics). Se ha desarrollado en los últimos años mucho trabajo de investigación para obtener nuevos materiales poliméricos con propiedades específicas o combinaciones de propiedades para determinadas aplicaciones.

La necesidad de producir materiales mas económicos y con mejores características y/o propiedades de uso, duración apariencia y resistencia, plantea el desarrollo de mezclas poliméricas.

La importancia de desarrollar mezclas de polímeros comerciales estriba en el criterio "tiempo y costo de desarrollo", se estima que para las mezclas poliméricas se puede contar con un lapso de 3 a 5 años entre el comienzo de los estudios y el lanzamiento al mercado del producto con un costo aproximado de 15 millones de dls., mientras que para la síntesis de nuevos polímeros se necesitan de 8 a 10 años con un costo aproximado de 150 millones de dls. Las ventajas que presenta el mezclado con respecto a la síntesis de polímeros radica en que en el primero ya se dispone de las materias primas, métodos de obtención e instalaciones.^{1 y 2}

1.2 Métodos de preparación de mezclas poliméricas.

Las mezclas de polímeros se pueden obtener por diversos métodos como el mezclado mecánico, mezclado mecanoquímico (copolimerización por injerto o por bloque) mezclado químico (interpenetración de cadenas en redes de polímeros estructuralmente diferentes), mezclado en solución, etc.

El mezclado mecánico se lleva a cabo generalmente en un extrusor o en cualquier equipo de mezclado intensivo por presión o esfuerzos cortantes. La temperatura del proceso debe estar por arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los constituyentes para mezclas de

polímeros amorfos o por arriba de la temperatura de fusión (T_m) para mezclas de polímeros semicristalinos.

El esfuerzo de procesado podría generar radicales libres mediante una reacción de degradación del polímero, si estos radicales libres reaccionan con el polímero presente se obtendrá un copolímero en injerto o en bloque, a éste proceso se le denomina mezcla mecanoquímica.

La mezcla química está hecha por aleaciones "in situ" y entrecruzamiento de constituyentes poliméricos. Las tres modalidades principales de este tipo de mezcla son: red de polímeros interpenetrados (IPN's), interpenetrado simultaneo en red de polímeros (SIN's) e interpenetrado en red elastomérica (IEN's).

Las mezclas que se obtienen por solución se preparan disolviendo los constituyentes en un disolvente común y la solución resultante se puede coagular y se puede usar un proceso de fundido para formar las perlas o "pellets" de la mezcla.^{3 y 4}

1.3 Compatibilidad en mezclas poliméricas.

El término de mezclado se refiere a la íntima mezcla de dos o más polímeros. A nivel microscópico la mezcla polimérica

puede ser homogénea o heterogénea, pero a nivel macroscópico no debe presentar ningún indicio de separación de fases para lo cual debe de haber cierta compatibilidad entre los componentes del sistema.⁵

Las propiedades físicas de las mezclas depende de su miscibilidad, composición y estructura. La miscibilidad total en mezclas es un caso raro, la mayoría presenta miscibilidad parcial o inmiscibilidad.

Se puede utilizar una gran variedad de técnicas experimentales para determinar la compatibilidad en mezclas poliméricas; éstas técnicas incluyen el análisis por microscopía electrónica, calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopía de IR. con transformadas de Fourier (FTIR), barrido con laser (en donde se mide el haz de luz vertical con respecto al rayo incidente), turbidimetría, determinación de las propiedades reológicas, etc.⁵

En la literatura se encuentran descritos los estudios de miscibilidad de mezclas del copolímero poliestireno-acrilonitrilo (SAN) con el copolímero poliestireno-anhidrido maleico (SMA)^{6 a 8} y con el copolímero poliestireno-N-fenilmaleimida (SPMI)⁷. La miscibilidad de éstas mezclas fué analizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por

espectroscopía de infra-rojo con transformadas de Fourier (FTIR).

El análisis por calorimetría diferencial de barrido se utiliza con gran frecuencia para investigar la miscibilidad de mezclas polímero/polímero, polímero/copolímero y copolímero/copolímero; mediante la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) que es la temperatura a la cual un sistema polimérico cambia de sólido rígido y frágil a un líquido elástico y gomoso. Para sistemas ideales se puede predecir el valor de T_g usando la ecuación simplificada de Gordon-Taylor.

$$T_{gM} = W_a T_{g_a} + W_b T_{g_b}$$

De donde, T_{gM} es la temperatura de transición vítrea de la mezcla, T_{g_a} y T_{g_b} son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros A y B respectivamente y W_a y W_b son las respectivas composiciones (fracción mol) de los polímeros A y B.

En mezclas que presentan una sola fase se registra solamente un valor de T_g mientras que en mezclas que presentan dos fases se registran dos temperaturas de transición vítrea.

El uso de agentes compatibilizantes se plantea como una solución al problema de inmiscibilidad en mezclas poliméricas. Estos compatibilizantes permiten la dispersión de una fase en la matriz continua, mejoran la estabilidad contra una separación de fases y, en general, mejoran las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles.⁵

Los compatibilizadores, generalmente copolímeros, se pueden agregar a la mezcla como un tercer componente o pueden formarse "in-situ". La formación "in-situ" de los compatibilizadores se logra modificando los componentes de tal manera que reacciona con la funcionalidad del otro componente durante el proceso formando un copolímero de bloque o injerto.³

Triacca V.⁹ analizó la compatibilización reactiva de mezclas de Nylon 6/ ABS (copolímero polibutadieno-poliestireno-acrilonitrilo) y el copolímero de poliestireno-anhidrido maléico (SMA) como compatibilizante. Triacca propuso el empleo del copolímero SMA como agente compatibilizante debido a que presenta miscibilidad (en determinadas proporciones) con la fase de SAN que fué la matriz del sistema. Por otra parte el copolímero SMA tiene como grupo funcional reactivo al anhidrido maleico (I) que es capaz de reaccionar con los grupos amino terminal (II) del Nylon 6. Fig 1.

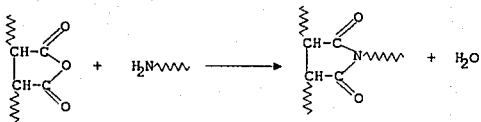


FIGURA 1

La representación del comportamiento del copolímero SMA en mezclas Nylon 6/ABS se presenta en la figura 2, en donde SAN es la matriz del sistema, A representa al anhídrido maleico del copolímero SMA y PB representa al polibutadieno del copolímero ABS.

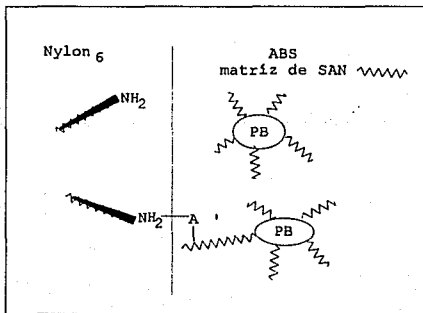


FIGURA 2

El procesamiento reactivo actualmente se reconoce como una alternativa eficiente para llevar a cabo una amplia variedad de reacciones químicas y modificaciones de polímeros. Los parámetros previos que se deben considerar para el procesamiento de un material son: alta reactividad de los grupos funcionales, estabilidad a las condiciones de procesamiento, reacciones rápidas e irreversibles, baja exoterma de reacción y conocimiento de la cinética de la reacción de fundido para seleccionar las condiciones y geometría del procesador. Los polímeros comerciales primero deben modificarse químicamente, funcionalizarse (secc.1.4), para que puedan ser "reactivos" durante el procesamiento; si la técnica se lleva a cabo en un extrusor se le denominará extrusión reactiva. Algunas ventajas asociadas a éste método son: el aumento en la razón superficie/volumen (ya que el husillo del extrusor logra cambios rápidos en las capas del material, lo que permite crear capas nuevas y finas incrementando la cinética de reacción), el grado de mezclado y la capacidad de transferencia de calor, así como la disminución de costos de producción.^{3 y 10}

1.4 Funcionalización de polímeros.

La modificación de polímeros se logra uniendo grupos funcionales a las macromoléculas, estos grupos reactivos confieren sus propiedades al polímero funcionalizado.

Los polímeros funcionalizados se pueden preparar por:
a) polimerización y copolimerización de monómeros reactivos,
b) modificación química y c) una combinación entre a) y b).

En los métodos de polimerización y copolimerización se utilizan monómeros que contengan el grupo funcional deseado. La mayoría de los estos monómeros son sintetizados en el laboratorio.

La funcionalización química se utiliza cuando la molécula no se puede modificar por polimerización directa de los monómeros por ser inestables o no reactivos.¹¹

La metodología de la síntesis orgánica puede aplicarse a las reacciones de los polímeros, debido a que poseen una reactividad semejante a sus respectivas moléculas monómeras. En el caso de poliestireno las opciones para iniciar una modificación química son realmente extensas debido a la naturaleza rica en electrones del anillo aromático, que lo hacen susceptible a una sustitución electrofílica aromática como la clorometilación o la sulfonación que son procesos muy utilizados en la industria.^{11 y 12}

1.5 Funcionalización de poliestirenos.

Los poliestirenos funcionalizados se pueden preparar por modificación química o por un proceso de copolimerización en

donde se introduce el grupo funcional durante la formación del copolímero; por ejemplo los derivados del poliestireno con grupos carboxilo se pueden preparar por una reacción de acilación de Friedel-Crafts con cloruro de acetilo (CH_3COCl) y cloruro de aluminio (AlCl_3) como catalizador, seguida de una oxidación con hipobromito de potasio (KOBBr), o bien, por una reacción del poliestireno con el cloruro de difenilcarbamilato ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$) y posteriormente una reacción de hidrólisis. También se pueden preparar los poliestirenos carboxilados, copolimerizando estireno con ac. p-vinilbenzoico o con p-vinilbenzoato de etilo.¹⁶

En la actualidad ha existido un gran desarrollo en la modificación química del poliestireno debido a las ventajas que presenta con respecto a otros polímeros. Algunas de estas ventajas son: alta solubilidad en disolventes orgánicos fácilmente asequibles, buena estabilidad mecánica, fácil adquisición a nivel industrial, etc.¹¹

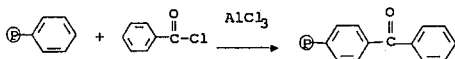
1.5.1 Síntesis de acilpoliestirenos.

La funcionalización de poliestireno con halogenuros y/o anhídridos de ácido para producir cetonas sobre el anillo aromático es una reacción que se emplea ampliamente, puesto que las cetonas obtenidas pueden ser sujeto de ataques

nucleofílicos lo que permite introducir en el anillo otros grupos funcionales reactivos.

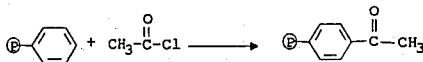
Los poliestirenos acilados se obtienen por una reacción de acilación de Friedel-Cratts con cloruro de aluminio como catalizador y anhídridos o halogenuros de ácido como agentes acilantes.

Hayatsu H.¹³ describió la síntesis de poliestirenos benzoilados utilizando poliestireno lineal, cloruro de benzoilo y cloruro de aluminio como catalizador (esquema 1).



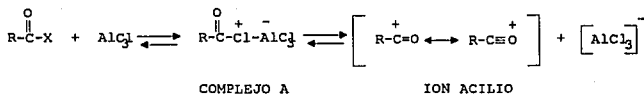
ESQUEMA 1.

Kawana M.¹⁴ y Fréchet¹⁵ sintetizaron el poliestireno benzoilado a partir del poliestireno entrecruzado (copolímero de estireno-2% de divinilbenceno). Por otro lado Letsinger¹⁶ Y Blankburn¹⁷ sintetizaron el poliestireno acetilado a partir del poliestireno entrecruzado, cloruro de acetilo y cloruro de aluminio como catalizador (esquema 1a).



ESQUEMA 1a.

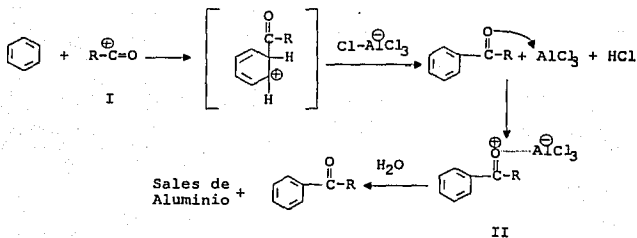
Se ha propuesto que el primer paso en una reacción de acilación es la formación del complejo A , al hacer reaccionar el halogenuro o anhídrido de acilo con el cloruro de aluminio. La pérdida del anión $[AlCl_4]^-$ proporciona un ion acilio (I) estabilizado por resonancia¹⁸.(fig. 3).



X= Cl, -O-CO-R

FIGURA 3

Subsecuentemente el ion acilio (I) que es un electrófilo potente, reacciona con los electrones del anillo aromático efectuando una sustitución electrofílica aromática (SEA). El producto inicial recuperado de la mezcla de reacción es el complejo de cloruro de aluminio con el acil-benceno (II) por lo que se debe agregar agua para hidrolizar el complejo y obtener como productos de la reacción el acilbenceno libre y sales de aluminio¹⁸.(Esquema 2).

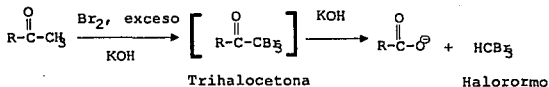


ESQUEMA 2

Los acilpoliestirenos pueden caracterizarse por espectroscopía de IR. El polímero benzoilado¹³ a ¹⁵ presenta la banda característica del carbonilo de cetona en 1650-1658 cm^{-1} . El polímero acetilado sintetizado por Letsinger¹⁶ y por Blackburn¹⁷ presenta la absorción correspondiente a carbonilo de cetona en 1680 cm^{-1} y 1685 cm^{-1} respectivamente.

1.5.2 Síntesis de carboxi-poliestirenos.

Los polímeros acetilados son susceptibles a sufrir una reacción de oxidación con un halógeno bajo condiciones básicas para formar un ion carboxilato y un haloformo, (Reacción del haloformo). (Esquema 3).¹⁸



ESQUEMA 3

Letsinger¹⁶ preparó un medio oxidante con bromo e hidróxido de potasio en una mezcla de dioxano-agua (8:1) como disolvente y a una temperatura menor de 10 °C . El polímero acetilado se agregó a este medio y se mantuvo bajo agitación por 1 hr. a temperatura ambiente, 1 hr. a 40°C y 1 hr. a 70°C. El polímero obtenido presentó una funcionalización de 0.75 meq. de carboxilo por gramo de polímero.

La determinación de la funcionalización se llevó a cabo por una valoración ácido-base. Una muestra de 0.5 g del carboxipoliestireno se suspendió en dioxano y posteriormente se le agregó 25 ml de una solución etanólica de hidróxido de sodio 0.1 N. La mezcla se calentó a reflujo y subsecuentemente se retituló con HCl.

Blanchburn¹⁷ utilizó las técnicas de síntesis y cuantificación descritas por Letsinger para obtener un polímero carboxilado con una funcionalización de 2.75 mmol de H⁺ por gramo de polímero.

1.5.3 Síntesis de poliestirenos clorometilados.

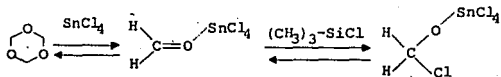
La reacción de sustitución electrofílica más utilizada para funcionalizar poliestirenos es la clorometilación.

Giffin¹⁹ describió la síntesis del polímero clorometilado, utilizando poliestireno lineal, clorometiléter como agente clorometilante y cloruro de zinc anhidro como catalizador. Esta reacción no se puede controlar fácilmente y puede producir entrecruzamiento de las cadenas poliméricas alterando la funcionalización.

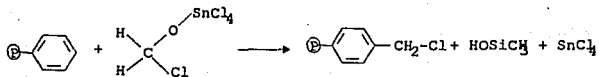
Merrifield²⁰ empleó la reacción de clorometilación para funcionalizar poliestirenos entrecruzados que se pueden utilizar como soportes poliméricos en la síntesis de péptidos. En la reacción de clorometilación descrita por Merrifield se empleó un copolímero de estireno-divinilbenceno (2% divinilbenceno), clorometiléter como agente clorometilante, cloruro de zinc como catalizador y cloroformo como disolvente.

Fréchet²¹ modificó la temperatura y tiempo de reacción con respecto a los parámetros descritos por Merrifield¹⁹. Se ha descrito el uso de diferentes catalizadores y agentes clorometilantes para la clorometilación del copolímero poliestireno-divinilbenceno (1% de entrecruzamiento), por ejemplo; Feinberg²² utilizó $ZnCl_2$ en lugar de $SnCl_4$. Por otro lado Sparrow²³ y Fréchet²⁴ informaron el uso de clorometileter como agente clorometilante. Sparrow utilizó estearato de trifluoruro de boro ($BF_3 \cdot Et_2O$) como catalizador y Fréchet el tetracloruro de estaño.

La más reciente modificación a la técnica de clorometilación la presenta Itsuno²⁵, que se basa en la reacción del clorometilsilano con trioxano en presencia de tetracloruro de estaño para formar un complejo A que será la especie clorometilante. (Esquema 4). La mayor ventaja de éste método es que el agente clorometilante se genera "in-situ", de esta manera se sustituye el uso del clorometileter, con ésto se evita el entrecruzamiento de las cadenas y se alcanza un mayor grado de funcionalización con respecto a otros métodos de clorometilación.



COMPLEJO A



COMPLEJO A

ESQUEMA 4.

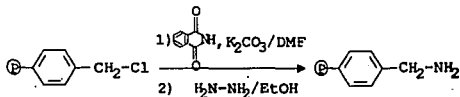
El poliestireno clorometilado puede sufrir varias transformaciones mediante el tratamiento con diferentes nucleófilos, obteniéndose así una gran variedad de grupos funcionales.

1.5.4 Síntesis de poliestirenos aminometilados.

Se ha propuesto que la metodología de las reacciones clásicas en química orgánica se puede aplicar a las reacciones de polímeros. La reacción de Gabriel para la síntesis de aminas primarias se puede utilizar para sintetizar polímeros aminometilados.

Weinshenker²⁶, Ito²⁷ y Mitchell²⁸ describieron la síntesis de poliestirenos aminometilados por medio de una modificación

a la reacción de Gabriel. Se utilizó poliestireno entrecruzado que fué clorometilado según el método descrito por Merrifield²⁰, ftalimida de potasio en dimetilformamida (DMF) como disolvente. Una reacción posterior con hidrazina y etanol como disolvente produce la amina primaria. (Esquema 5).



ESQUEMA 5.

En ésta síntesis se empleó la ftalimida que tiene un protón ácido N-H que se elimina mediante el hidróxido de potasio para dar el anión ftalimida estabilizado por resonancia¹⁸. (Fig. 4).

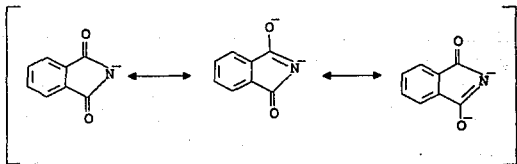


FIGURA 4

El anión ftalimida (I) es un nucleófilo fuerte que reacciona con el poliestireno clorometilado produciendo una N-alkilftalimida (II). No se presenta el problema de la sobrealquilación porque la N-alkilftalimida (II) no es

nucleofílica y no hay más protones ácidos en el nitrógeno. El posterior tratamiento de la N-aquilftalimida (II) con hidrazina (H_2N-NH_2), en reflujo de etanol, permite desplazar la amina primaria, (IV) dando la hidrazina de la ftalimida (III) que es muy estable¹⁸. (Fig. 5).

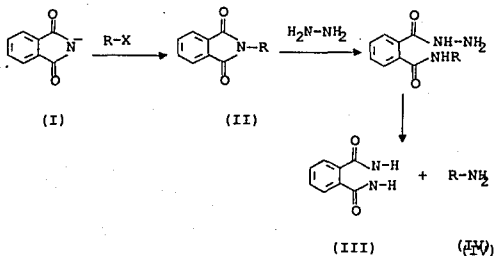


FIGURA 5.

La determinación de la funcionalización de los polímeros aminometilados se pueden llevar a cabo por espectroscopía de UV según el método reportado por Gisin²⁹.

CAPITULO 2.
O B J E T I V O S

2.- OBJETIVOS:

El objetivo de este trabajo fué introducir en el poliestireno grupos funcionales polares que permitieran, mediante mezclado, proporcionar a algunos polímeros comerciales propiedades deseables en plásticos de ingeniería.

Se propuso la síntesis de carboxi y aminometil poliestirenos, que se mezclarían con una gran variedad de polímeros, y además de benzoilpoliestireno que siendo muy rígido aumentaría la temperatura de transición vítrea de otros polímeros. Por otro lado se propuso evaluar el uso de alguno(s) de los polímeros obtenidos como compatibilizantes de mezclas.

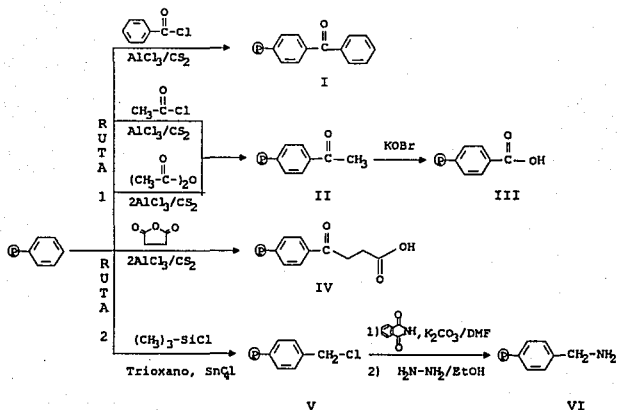
CAPITULO 3.
DISCUSION Y RESULTADOS

3.- DISCUSION Y RESULTADOS:

El objetivo de este trabajo, que forma parte del proyecto interdisciplinario "Funcionalización de poliestirenos para aleaciones con plásticos de Ingeniería vía extrusión reactiva", fué sintetizar algunos poliestirenos funcionalizados que sirvieran como compatibilizantes de mezclas poliméricas y/o que proporcionaran a los nuevos polímeros características deseables en plásticos de ingeniería.

Con base en trabajos previos realizados en el laboratorio acerca de la funcionalización de polímeros utilizando poliestirenos entrecruzados, se decidió sintetizar poliestireno benzoilado que presenta un incremento de 20°C en su temperatura de transición vítrea con respecto al poliestireno sin funcionalizar. Por otra parte se decidió funcionalizar poliestireno con grupos carboxilo o aminometilo ya que ambos grupos podrían reaccionar con una gran variedad de polímeros, lo que facilitaría su mezclado.

El esquema general planteado para la obtención de los acil, carboxi y aminometil poliestirenos se presenta a continuación:



3.1 Síntesis de acilpoliestirenos.

3.1.1 Síntesis de poliestirenos benzoilados.

La síntesis de poliestireno benzoilado ha sido descrita por diversos grupos, especialmente como intermediario en la preparación de soportes poliméricos para la síntesis de oligonucleótidos, polipéptidos y feromonas. Hayatsu¹³ utilizó un poliestireno lineal (PM: 270,000) con el objetivo de tener un soporte polimérico soluble en piridina para la síntesis de polinucleótidos. Por otra parte Fréchet¹⁵ utilizó dos tipos de copolímeros, una resina rígida macrorreticular

practicamente insoluble, con un tamaño de poro definido y un copolímero con 1% de divinilbenceno que se puede hinchar con algunos disolventes. Ambos grupos de investigación utilizaron el tratamiento del polímero disuelto en disulfuro de carbono con cloruro de benzoilo y tetracloruro de aluminio para funcionalizar poliestirenos. La cuantificación de la funcionalización no se llevó a cabo en esos trabajos pero se pudo hacer una aproximación basada en reacciones posteriores sobre el polímero, que demostraron una funcionalización variable entre 0.9 y 3 meq. por gramo de polímero.

En este trabajo se decidió funcionalizar un poliestireno lineal de PM: 80,000 determinado por cromatografía de permeación de gel (GCP) por un estándar de poliestireno por el grupo IRSA. Se utilizó el método propuesto por Fréchet¹⁵ puesto que se describe una funcionalización similar a la informada por Hayatsu¹³, utilizando menores volúmenes de disolvente y menores tiempos de reacción.

En consideración de la alta inflamabilidad del disulfuro de carbono, que es el disolvente que se ha descrito en esta reacción, se llevó a cabo una prueba con nitrobenzoceno como disolvente. La prueba mostró que el calentamiento del polímero en nitrobenzoceno durante una noche para su disolución provoca en el polímero cambios drásticos por lo que se abandonó ese disolvente.

Se llevaron a cabo tres experimentos utilizando cantidades equimoleculares de cloruro de benzoilo y 1.1 equivalentes de cloruro de aluminio pues se sabe que este se coordina con la cetona resultante por lo que se requiere algo mas de un equivalente para que funcione como catalizador. Se varió la cantidad de disolvente y el tiempo de reacción como se muestra en la tabla 3.1.

El disulfuro de carbono se retiró del medio de reacción por destilación para evitar que se inflamara debido a la reacción exotérmica que se genera al agregar agua para hidrolisar el complejo de cloruro de aluminio con el acilpoliestireno (A) para obtener el acilpoliestireno libre (B). Figura 6.

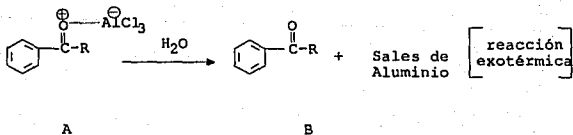


FIGURA 6.

El producto se aisló al verter la mezcla lentamente y con agitación vigorosa sobre agua fría y se filtró a vacío. La purificación se llevó a cabo por lavados sucesivos con los

siguientes disolventes: Dioxano-HCl-H₂O, Dioxano-agua, acetona, agua caliente y metanol.

El espectro de IR del polímero resultante mostró una banda a 1652 cm⁻¹ que se asignó al grupo carbonilo conjugado con el anillo aromático y a 1368 cm⁻¹ la banda correspondiente a la vibración C-C; estas bandas son claramente distinguibles de las del poliestireno.

La determinación cuantitativa de la benzoilación de poliestireno se realizó por espectroscopía de IR y se discutirán en la sección 3.1.4. Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

TABLA 3.1. Resultados de la acilación de poliestireno.

Exp. No.	Tg(°C)	mmol.de grupo acilo por gramo de polím.	IR. No.	Vol. disolv. (ml)	Tiempo de reac. (hr)
1.1	108.44	1.58	1	30	1.30
1.2	124.55	6.98	2	50	1.30
1.3	125.48	12.50	3	60	2.10
Ps	106.10	-----	22	-----	-----

La tabla muestra que aunque en los experimentos 1.1 y 1.2 se mantuvo constante el tiempo de reacción, la funcionalización de poliestireno dependió del volumen de disolvente; al aumentar la cantidad de disolvente se logró homogeneizar mejor la mezcla de reacción implicando con ello un mejor contacto entre los componentes de la mezcla y por lo tanto una mayor funcionalización del polímero.

En el experimento 1.3 se consideró un volumen de disolvente mayor que el utilizado en los experimentos 1.1 y 1.2 y además se modificó el tiempo de reacción encontrando que la funcionalización del poliestireno benzoilado (I) del experimento 1.3 fué mayor que en los experimentos 1.1 y 1.2.

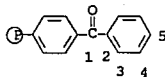
El grado de funcionalización que se logró en los experimentos 1.2 y 1.3 fué mayor que el descrito por Fréchet¹⁵ o Hayatsu¹³.

La temperatura de transición vítrea (T_g) en los poliestirenos benzoilados presentó un aumento relacionado con su grado de funcionalización. El producto del experimento 1.3 que presentó el mayor grado de funcionalización (12.50 mmol. de grupo acilo por gramo de polímero) tuvo un incremento en su T_g de aproximadamente 20°C con respecto al poliestireno sin funcionalizar. Aparentemente la introducción de un grupo funcional plano y voluminoso como el benzoilo en el

poliestireno lo hace mas rigido provocando un aumento en su Tg. Se puede preveer que la mezcla de cantidades diferentes del polimero funcionalizado podria modificar la dureza de otros polimeros.

Una caracterización adicional del poliestireno benzoilado se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN C¹³). En la tabla 3.2 se presentan los desplazamientos teóricos calculados de acuerdo con los datos que aparecen en tablas³³. Se consideró a la estructura del polimero benzoilado similar a la benzofenona, confrontados con los desplazamientos medidos en el espectro del poliestireno funcionalizado, producto del experimento 1.3 (espectro 4).

TABLA 3.2. Caracterización por RMN C-13 para el polimero benzoilado (espectro 4).



Señal	δ Teórico (ppm)	δ Exper. (ppm)
C-1	194.8	195.89
C-2	137.9	137.50
C-3	130.2	130.41

C-4	128.3	128.45
C-5	132.1	132.40

Un método alternativo para determinar la funcionalización del poliestireno benzoilado que se discutirá en la secc. 3.1.4, fué estimar la intensidad de la señal de C-1 correspondiente al carbonilo de cetona, en relación con la intensidad de las otras señales de los carbonos correspondientes al anillo aromático. El grado de funcionalización que se obtuvo por este método fué de 91.66% que es un valor muy cercano al determinado por el método de espectroscopía de IR.

3.1.2 Síntesis de acetil poliestireno.

La síntesis de poliestireno acetilado fué descrita por Letsinger¹⁶ y Blankburn¹⁷ para la preparación de soportes poliméricos en la síntesis de polipéptidos. Ambos investigadores utilizaron poliestireno entrecruzado, cloruro de acetilo como agente acilante, cloruro de aluminio como catalizador y nitrobenzoceno como disolvente. Blankburn¹⁷ describe en su método de acetilación para poliestireno en menores tiempos de reacción con respecto al método propuesto por Letsinger¹⁶.

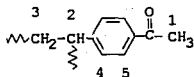
La determinación del grado de funcionalización en ambos métodos se llevó a cabo por una aproximación basada en una posterior reacción de oxidación del carbonilo de cetona al carbonilo de ácido; la titulación ácido-base correspondiente registró una funcionalización variable de 0.74 a 2.75 meq. de grupos carboxilo por gramo de polímero.

En este trabajo se decidió funcionalizar un poliestireno lineal (PM:80,000) utilizando la técnica descrita por Blankburn¹⁷ que reporta menores tiempos de reacción para la acetilación de poliestireno. En consideración al resultado obtenido en la prueba realizada para la benzoilación de poliestireno utilizando nitrobenceno como disolvente se decidió cambiar el disolvente por disulfuro de carbono debido a que ya se había manipulado en la reacción de benzoilación según el método propuesto por Fréchet¹⁵.

Se sintetizó el poliestireno acetilado (II) usando un equivalente de cloruro de acetilo (CH_3COCl) o anhídrido acético ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) y 1.1 equivalente de cloruro de aluminio por equivalente de grupo acilo y disulfuro de carbono como disolvente, el cual se retiró del medio de reacción por destilación para evitar que se inflamara al hidrolizar la mezcla de reacción. para obtener la cetona libre. La purificación del producto se llevó a cabo con la técnica descrita para el polímero benzoilado (secc. 3.1.1).

El acetil poliestireno presenta en su espectro de IR una banda a 1680 cm^{-1} que corresponde a la vibración C=O de la cetona y otra banda a 1356 cm^{-1} que corresponde a la vibración del metilo (espectro 7). El espectro de resonancia magnética protónica (RMP) presenta bandas amplias de 1 a 2.5 ppm. correspondiente a los hidrogenos alifáticos y de 6 a 7.6 ppm. correspondiente a los hidrogenos aromáticos. En la tabla 3.3 se presentan los desplazamientos calculados³³ para los hidrógenos del polímero funcionalizado que tiene una estructura similar a la acetofenona, confrontados con los desplazamientos medidos en el espectro del producto del experimento 2.2 (espectro 8).

TABLA 3.3. Caracterización del polímero acetilado por RMP H¹. (Espectro 8).



Señal	δ Teórico (ppm)	δ Exper. (ppm)
alif.		
H-1	2.40	1 a 2.5
H-2	1.90	
H-3	1.25	
arom.		
H-4	7.31	6 a 7.6
H-5	7.74	

Un método alternativo para determinar la funcionalización del poliestireno acetilado fué estimar el número de hidrógenos alifáticos correspondientes al metilo de la cetona y por otro lado los hidrógenos aromáticos correspondientes al anillo aromático. La funcionalización que se obtuvo por este método fué de 8.1 mmol de grupo acilo por gramo de polímero que es un valor muy cercano al determinado por el método de espectroscopia de IR que se discutirá posteriormente en la secc. 3.1.4. Los resultados de los experimentos que se realizaron se presentan en la tabla 3.4.

TABLA 3.4. Resultados de la acetilación de poliestireno.

Exp. No.	Tg(°C)	mmol.de grupo acilo por gramo de polím.	IR. No.	Vol. disolv. (ml)	Tiempo de reac. (hr)
2.1	103.97	3.01	5	30	1.30
2.2	102.04	0.07	6	30	1.30
2.3	105.24	8.67	7	60	2.10
Ps	106.10	-----	22	-----	-----

Los resultados de los experimentos 2.1 y 2.2 mostraron que la funcionalización con cloruro de acetilo fué mayor que con anhídrido acético, esto se explica en función del volumen de

disolvente pues en el experimento 2.1 se utilizó una cantidad mayor de cloruro de aluminio debido a la naturaleza el reactivo acilante empleado puesto que con cloruro de acetilo se utilizó 1.1 equivalente de cloruro de aluminio, en cambio se necesitaron 2.1 equivalentes de cloruro de aluminio para coordinarse con los dos grupos acilos presentes en una mol de anhídrido acético; lo anterior implica una mayor cantidad de disolvente y capacidad del reactor para lograr una mezcla homogénea de lo contrario parte del cloruro de aluminio no reacciona con el reactivo acilante impidiendo la formación de una mayor cantidad de grupos acilo que reaccionen con el poliestireno.

Los poliestirenos acetilados solo presentan un cambio en T_g de aproximadamente 1°C con respecto al poliestireno sin funcionalizar, este dato no fué relevante ya que este polímero acetilado se propuso inicialmente como un intermediario para la obtención de carboxipoliestirenos.

3.1.3. Síntesis de succinilpoliestireno.

Una vez que se llevaron a cabo las reacciones de acetilación y benzoilación de poliestireno se propuso funcionalizar poliestireno lineal ($M_n:80,000$) con anhídrido succínico a través de una reacción de acilación de Friedel-Crafts que daría un poliestireno carboxilado como producto.

Se utilizó el método propuesto por Fréchet¹⁵ debido a que ya se había manipulado la reacción de benzoilación.

Se llevaron a cabo 2 experimentos utilizando un equivalente de anhídrido succínico como agente acilante, 2.1 equivalentes de cloruro de aluminio variando la cantidad de disulfuro de carbono como disolvente. La purificación del producto se llevó a cabo por la técnica descrita para el polímero benzoilado.

El espectro de IR del succinilpoliestireno presentó las bandas de absorción en 3430 cm^{-1} correspondiente a la vibración O-H, 1732 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O del ácido y 1682 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O de la cetona (espectro 12). El producto no tuvo Tg por lo que se pensó determinar su temperatura de descomposición que fué a 215°C .

La determinación cuantitativa de la funcionalización del poliestireno se realizó por una valoración ácido-base del grupo carboxilo de ácido. Se usó el método descrito por Gaylord³¹ que consistió en hacer reaccionar una solución de succinilpoliestireno en xileno con un exceso de una solución etanólica de hidróxido de potasio y su titulación por retroceso con una solución de ácido clorhídrico en isopropanol, utilizando como indicador azul de timol al 1% en

dimetilformamida. Los resultados de los experimentos que se realizaron se presentan en la tabla 3.5.

TABLA 3.5. Resultados experimentales para la síntesis de succinilpoliestirenos.

Exper.No.	vol de disolv.	Funcionalización
	(ml)	meq H ⁺ /g
5.1	50	0.925
5.2	70	3.090

Como en los casos anteriores de acilación, los resultados muestran que existe mayor grado de funcionalización cuando se utiliza mayor dilución en la mezcla de reacción debido a que existe un mejor contacto entre los componentes de la mezcla.

3.1.4 Cuantificación de la acilación de poliestireno por espectroscopia de IR.

Se desarrolló un método para la cuantificación de la acilación de poliestireno debido a que no se encontraron descritos métodos para medir ésta funcionalización, probablemente porque el grupo carbonilo ha sido principalmente un intermediario para hacer halogenuros de

trilito¹⁵ (Ps-C(C₆H₅)₂Cl) o ácido¹⁷ (Ps-COOH) que se pueden cuantificar con relativa facilidad por determinaciones potenciométricas. Aunque se puede prever que el grupo metilo del polímero funcionalizado con cloruro de acetilo o con anhídrido acético (II) podría cuantificarse por resonancia magnética protónica (RMP) y el carbonilo de los polímeros benzilados por resonancia de C-13, la insolubilidad de los polímeros funcionalizados dificulta esos procedimientos, por lo que se propuso estudiar la posibilidad de emplear IR como método de cuantificación.

Se propuso como hipótesis de trabajo que mezclas de poliestireno con benzofenona o con acetofenona presentarían espectros de IR similares a los que presenta el polímero funcionalizado por lo que podrían seleccionarse los picos de absorción del polímero funcionalizado que no estuvieran presentes en el poliestireno, lo que permitiría hacer una relación entre la absorción longitudinal del carbonilo de la acetofenona o de la benzofenona y la absorción de alguna o algunas bandas del poliestireno.

A) Determinación de la acetilación del poliestireno.

Se pudieron distinguir en el espectro de IR. de los polímeros acetilados tres absorciones (ver espectro 1, 2 y 3) que aparecen a 1)2920, 2)1492 y 3)1182 cm⁻¹ que corresponden a señales de poliestireno, así como otras tres

señales que aparecen a 4)1680, 5)1356 y 6)1266 cm^{-1} que corresponden a picos de absorción de la acetofenona .

Se midió la relación de cada una de los picos de acetofenona con poliestireno y se graficó en función del contenido de acetofenona en mezclas de acetofenona-poliestireno. Los coeficientes de correlación de cada una de las curvas obtenidas se presentan en la tabla 3.6.

TABLA 3.6. Índice de correlación de las curvas de $\log \%$ de transmitancia de las señales C-C/C=O en función de la concentración del grupo acilo para las mezclas de acetofenona-poliestireno .

Relación entre las bandas de absorc. de los IRs. de las mezclas (cm^{-1})	Índice de correlación
2920/1680	0.9554
1492/1680	0.9933
1182/1682	0.9271

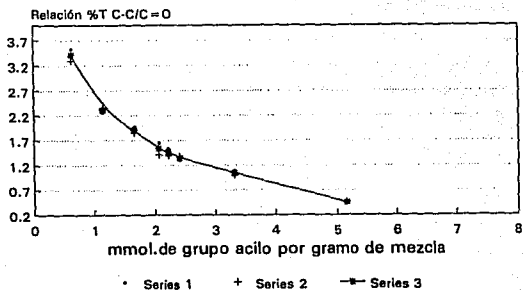
Se seleccionó la curva de la relación de $\log \%$ de transmitancias C-C/C=O (de donde C-C es la señal que aparece en 1492 cm^{-1} correspondiente al poliestireno y C=O es la señal que aparece en 1680 cm^{-1} correspondiente a

acetofenona) en función de la concentración del grupo acilo que presentó mayor índice de correlación con respecto a las otras curvas obtenidas con otras relaciones de $\log \%$ de transmitancia. La relación de transmitancias con relación a las mmoles de acetofenona en el polímero se presentan en las gráficas 1 y 2.

Los datos de las relaciones de los \log de $\%$ de transmitancia de los polímeros acetilados se interpolaron en la gráfica 2 y se obtuvo la concentración correspondiente a cada polímero. Los resultados aparecen en la tabla 3.1.

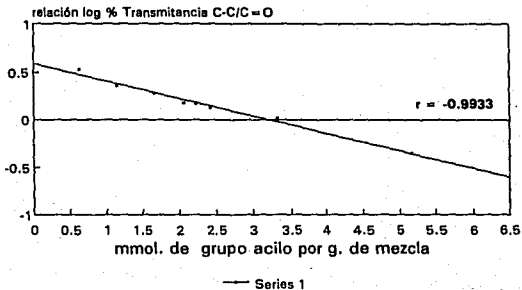
Se utilizó RMN como un método alternativo en la cuantificación de la acilación de poliestireno estimando el número de hidrógenos alifáticos correspondientes al metilo de la cetona y por otro lado los hidrógenos orto al carbonilo como se mencionó anteriormente. Este método presenta dificultades debido a la insolubilidad de los polímeros funcionalizados lo que hace que los espectros que se obtienen muestran bandas anchas cuya integración es difícil, sin embargo una comparación entre los resultados obtenidos por RMN y por espectroscopía de IR, demostró que el método de espectroscopía IR. se puede utilizar para la determinación del grado de funcionalización del poliestireno ya que la cuantificación da resultados similares.

Poliestireno-acetofenona Relación C-C/C=O



GRAFICA 1.

Poliestireno-acetofenona. Relación C-C/C=O



GRAFICA 2.

B) Determinación de la benzoilación de poliestireno.

Se compararon los IRs. de benzofenona y de poliestireno con el IR. del polímero benzoilado y de manera similar a la descrita para el del polímero acetilado se logró distinguir las tres bandas de absorción que aparecen a 1)2920, 2)1492 y 3)1276 cm^{-1} que corresponden a la absorción de poliestireno, así como otras tres señales que aparecen a 4)1658, 5)1368 y 6)1276 cm^{-1} correspondientes a la absorción de la benzofenona.

Se midió la relación de cada uno de los picos de benzofenona con los de poliestireno y se graficó en función del contenido de benzofenona en las mezclas. Los coeficientes de correlación de cada una de las gráficas obtenidas se presentan en la tabla 3.7.

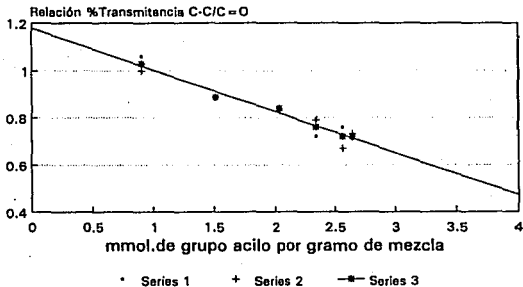
TABLA 3.7. Índice de correlación de las curvas de log % de transmitancia de las señales C-C/C=O en función de la concentración del grupo acilo para las mezclas de benzofenona-poliestireno.

Relación entre las bandas de absorc. de los IRs. de las mezclas (cm^{-1})	Índice de correlación
2924/1658	0.9950
1492/1658	0.9598
1278/1658	0.1631

La relación entre los log de % de transmitancia de la absorción de 2920 cm^{-1} correspondiente C-C del poliestireno y el % de transmitancia de la absorción de 1658 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O de benzofenona se seleccionó considerando que el índice de correlación que presentó es mayor que el de las otras relaciones de log de %T C-C/C=O en función de la concentración del grupo acilo.

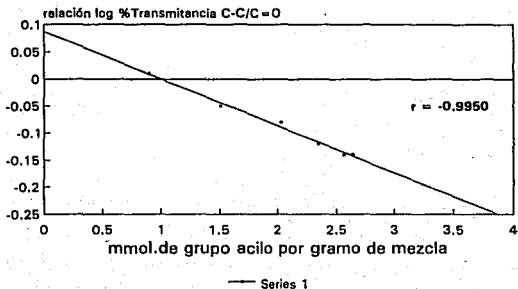
La relación de transmitancias con relación a las mmoles de benzofenona en el polímero se presentan en las gráficas 3 y 4. Los datos de las relaciones de los log de % de transmitancia de los polímeros benzoilados se interpolaron en la gráfica 4 y se obtuvo la concentración correspondiente a cada polímero. Los resultados aparecen en la tabla 3.3.

Poliestireno-Benzofenona Relación C-C/C=O



GRAFICA 3.

Poliestireno-Benzofenona Relación C-C/C=O



GRAFICA 4.

3.2 Síntesis del poliestireno carboxilado.

La síntesis de poliestirenos carboxilados por oxidación de su correspondiente cetopolímero fué descrita por Letsinger¹⁶ y Blanckburn¹⁷ utilizando poliestirenos entrecruzados. Letsinger¹⁶ informó la síntesis del polímero carboxilado por dos métodos, en el primero el poliestireno entrecruzado se trató con cloruro de difenilcarbamilo ((C₆H₅)₂NCOC1) seguida por una reacción de hidrólisis. En el segundo, el poliestireno entrecruzado fue acetilado con cloruro de acetilo y cloruro de aluminio como catalizador y posteriormente se oxidaron los grupos carbonilo a carboxilo con hipobromito de potasio en dioxano. La funcionalización por el primer método dio 0.33 meq. de grupo ácido por gramo de polímero y por oxidación del cetopolímero se tuvo una funcionalización de 0.74 meq de grupo ácido por gramo. Banckburn¹⁷ utilizó una técnica similar al segundo método propuesto por Letsinger¹⁶ utilizando menores tiempos de reacción. La funcionalización del producto fué de 2.75 mmol de grupo ácido por gramo de polímero.

En este trabajo se sintetizó el carboxipoliestireno (III) con el método propuesto por Blanckburn¹⁷ que consiste en tener una solución de bromo en hidróxido de potasio como medio oxidante; a esta mezcla se le adicionó una solución de cetopolímero en dioxano y se calentó primero a 40°C y posteriormente a 70°C.

Se llevó a cabo la oxidación del polímero acetilado (II) obtenido en el experimento 2.3 con hipobromito de potasio (KOB_r) en una mezcla dioxano agua (7:1) como disolvente y posteriormente se cambió el hipobromito de potasio por hipoclorito de sodio que es más barato.

En los primeros experimentos utilizando hipobromito de potasio, se obtuvo un sólido blanco insoluble en dioxano y etanol que en ese momento no pudo cuantificarse como ácido y que posteriormente se identificó como bromuro de potasio.

Se modificó la técnica agitando la mezcla durante una hora a temperatura ambiente y tres horas a 40°C pensando que el bromo podría evaporarse durante la agitación a 70°C y se obtuvieron los mismos resultados.

En experimentos posteriores la mezcla de reacción se vertió en agua y pudo precipitarse el polímero. Se descubrió que el polímero carboxilado es soluble en dioxano por lo que en los primeros experimentos se estuvo desechando el polímero carboxilado. Una vez establecida la técnica se llevaron a cabo tres experimentos de los que se obtuvo el polímero carboxilado.

El espectro de IR del carboxipoliestireno (espectro 11) presentó las bandas de absorción en 3448 cm⁻¹ correspondiente

a la vibración O-H y 1680 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O del ácido (espectro 10).

La cuantificación del grupo ácido presente en los productos obtenidos se realizó por una valoración volumétrica ácido-base que consiste en hacer reaccionar una solución de carboxilpoliestireno en dioxano con un exceso de hidroxido de potasio en etanol y su titulación por retroceso con una solución de ácido clorhídrico en isopropanol utilizando fenolftaleína como indicador. los resultados de los tres experimentos con mayor grado de funcionalización que se realizaron se presentan en la tabla 3.8.

Una vez que se obtuvieron resultados positivos usando bromo y considerando el alto costo del reactivo que impediría su uso industrial se planteó la posibilidad de oxidación con cloro e hidroxido de sodio.

Se modificó la técnica anterior utilizando una solución comercial (6% de cloro activo) de hipoclorito de sodio (NaOCl) en lugar de hipobromito de potasio. Se llevaron a cabo 6 experimentos variando la cantidad de NaOCl.

Se presentó dificultad para poner en contacto las fases de la mezcla de reacción puesto que el cetopolímero se disolvió en dioxano y el medio oxidante (NaOCl) estaba disuelto en agua. Se logró una cierta homogeneidad agregando el medio

oxidante lentamente y con agitación vigorosa al cetopolímero en solución.

El espectro de IR del producto presentó las bandas de absorción en 3448 cm^{-1} correspondiente a la vibración O-H y 1680 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O del ácido (espectro 11).

La cuantificación del grupo ácido presente en los productos obtenidos por oxidación con hipoclorito de sodio se realizó por una valoración volumétrica ácido-base similar a la aplicada en la determinación de la funcionalización de los productos obtenidos por oxidación con hipobromito de potasio.

En la tabla 3.8 se presentan los resultados de tres de los experimentos realizados que presentan un grado de funcionalización considerable.

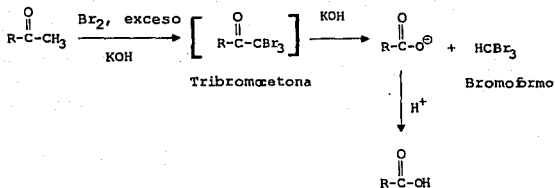
TABLA 3.8. Resultados experimentales de la oxidación del polímero acetilado.

Exper. No.	Cantidad de react.oxidante ml. %exceso	Funcionalización meq H ⁺ /g
4.1 A	1.60 ----	0.42
4.2 A	1.80 10	0.96
4.3 A	3.10 50	2.30
4.4 B	7.93 50	1.83
4.5 B	10.61 100	2.33
4.6 B	21.23 400	2.35

A: Bromo (Br₂)

B: hipoclorito de sodio (NaOCl)

La tabla muestra que el producto del experimento 4.3 que tiene 50% de exceso de bromo presentó el mayor grado de funcionalización lo que se puede explicar considerando que parte del bromo se pudo haber evaporado al calentar la mezcla de reacción a 70°C, por lo que se tendría una menor formación de la tribromocetona que es la especie que reacciona con la base para formar el ácido carboxílico (esquema 6).



ESQUEMA 6.

Los productos de los experimentos con hipoclorito de sodio presentaron en general, mayor funcionalización que los obtenidos por oxidación con hipobromito de potasio, aunque en la tabla 3.8 se puede observar que los excesos de hipoclorito que se agregaron fueron muy grandes; por otro lado muestra que la funcionalización del polímero con un 100 % de exceso de NaOCl se incrementa 1.27 veces con respecto a la funcionalización registrada utilizando un exceso del 50%; por lo anterior se esperaba que la funcionalización aumentara 5 veces al agregar un exceso del 400% , sin embargo, solo se registró una funcionalización 1.28 veces mayor probablemente porque al emplear mayor cantidad de solución acuosa de hipoclorito de sodio el volúmen de agua presente en la mezcla de reacción aumenta mucho e impide la homogeneidad de la mezcla.

El grado de funcionalización que se logró en los experimento 4.1 y 4.6 fué menor al informado por Blanckburn¹⁷.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero obtenido se incrementó aprox. 45°C con respecto a la T_g del poliestireno acetilado (105.24°C) que se obtuvo en el experimento 2.2, esto implica que el producto adquirió mayor rigidez en su estructura al transformar el grupo carbonilo de cetona al grupo carboxilo de ácido. La temperatura de descomposición del producto fue de 150°C .

3.3 Síntesis del poliestireno aminometilado.

3.3.1 Síntesis del poliestireno clorometilado.

Se ha descrito el uso de diferentes catalizadores y agentes clorometilantes para la clorometilación del poliestireno lineal y entrecruzado.

Giffin¹⁹ describió la síntesis del polímero clorometilado utilizando poliestireno lineal, clorometileter como agente clorometilante y cloruro de zinc como catalizador. Posteriormente Merrifield²⁰ y Fréchet²¹ modificaron la técnica propuesta por Giffin¹⁹ utilizando un copolímero poliestireno divinilbenceno con 1-2% de entrecruzamiento. Por otra parte Sparrow²³ y Fréchet²⁰ informaron el uso del clorometileter como agente clorometilante. Sparrow utilizó estearato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) como catalizador y Fréchet el cloruro de zinc. En todos los casos cuando se usa poliestireno lineal hay una gran proporción de entrecruzamiento en el polímero ya que el grupo clorometilante puede eliminar fácilmente cloruro lo que deja un carbocatión que puede reaccionar con otro anillo aromático del poliestireno (figura 7).

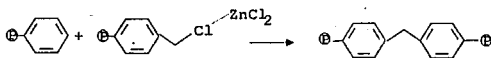
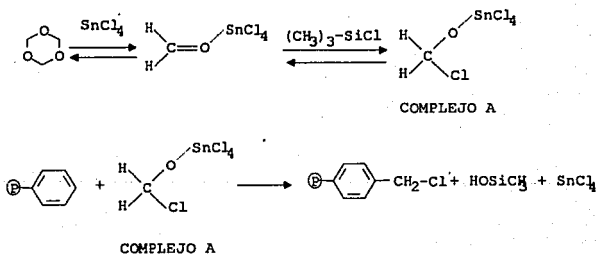


FIGURA 7.

Itsuno²⁵ y colaboradores describieron un método que utiliza trioxano y cloruro de trimetilsilicio en presencia de tetracloruro de estaño para generar in situ un complejo A que será la especie clorometilante que reaccione con el poliestireno (esquema 7).



ESQUEMA 7.

Este método es ventajoso pues según describen los autores, no produce entrecruzamiento por lo que en este trabajo se decidió usar el método de Itsuno²⁵ para la clorometilación de poliestireno lineal (PM:80,000) y del copolimero SAN

(estireno-acrilonitrilo con 31.87% de acrilonitrilo), de peso molecular 129,830.

Los experimentos de clorometilación produjeron un sólido blanco que se aisló del medio de reacción al verter la mezcla de reacción lentamente y con agitación vigorosa sobre metanol para precipitar el producto. El producto se filtró a vacío y posteriormente se agitó por espacio de 15 minutos en metanol para purificar el producto, esta operación se repitió al menos dos veces.

El espectro de IR de los polímeros clorometilados mostró una banda fuerte a 756 cm^{-1} y otra a 1264 cm^{-1} correspondientes a la vibración C-Cl, estas bandas son claramente distinguibles de las de poliestireno. (espectro 13). El grupo nitrilo del SAN se presenta a 2238 cm^{-1} y permanece sin modificación en el polímero clorometilado (espectro 14).

Los espectros de Tg de los polímeros clorometilados no se determinaron pues el polímero pierde ácido clorhídrico con mucha facilidad.

La determinación de la funcionalización se llevó a cabo por la cuantificación de los cloruros presentes en el polímero según el método de Volhard³⁰. El método se basa en hacer reaccionar el polímero clorometilado con un exceso de nitrato

de plata y su titulación por retroceso con una solución de tiocianato de potasio, utilizando como indicador una solución de nitrato de fierro al 40% en agua desionizada. Se utilizó agua desionizada en todas las soluciones que se prepararon para evitar interferencias en la determinación. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Clorometilación de poliestirenos.

Exp. No.	Disolv. (ml.)	Condiciones anhidras	Agitación eficiente	Funcionalización mmol Cl ⁻ /g.
Ps 7.1	25	no	no	0.9596
Ps 7.2	25	sí	sí	1.5577
Ps 7.3	25	sí	sí	2.0056
SAN 7.4	25	sí	no	0.1960
SAN 7.5	40	sí	sí	1.5384
SAN 7.6	40	sí	sí	1.9007

La tabla muestra que la funcionalización del polímero depende de mantener condiciones de reacción anhidras, del volumen de disolvente y de una agitación eficiente. El producto del experimento 7.3 que se sintetizó utilizando una agitación eficiente y condiciones anhidras presentó el mayor grado de funcionalización lo que se puede explicar considerando que si se tiene humedad en el ambiente el

catalizador se hidroliza produciendo ácido clorhídrico, esto es muy evidente en el momento de la reacción.

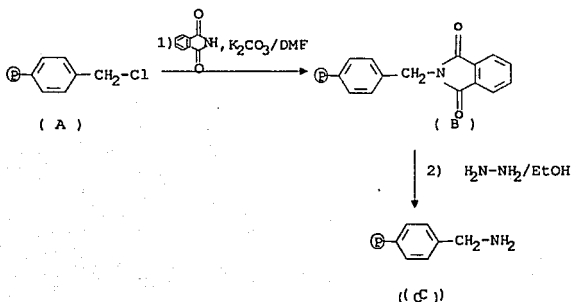
En los experimentos con el copolímero SAN (estireno-31.87% de acrilonitrilo) se observó que el grado de funcionalización depende del volumen de disolvente y de una agitación eficiente.

Los polímeros clorometilados se transformaron inmediatamente a los correspondientes aminometilados, ya que los primeros pierden cloruro con facilidad lo que implica la formación de un carbocatión que puede reaccionar con la humedad del ambiente y formar un polímero hidroxilado (P-CH₂OH).

3.3 3. Síntesis de poliestirenos aminometilados.

La síntesis del poliestireno aminometilado implica la sustitución nucleofílica del cloro del poliestireno clorometilado (A) por un grupo amina que se puede llevar a cabo inmediatamente utilizar la reacción de Gabriel. En este trabajo se utilizó la modificación a la reacción de Gabriel propuesta por Mitchell²⁸ que implica la formación de un poliestireno ftalimidometilado (B) a partir del poliestireno clorometilado. (A), ftalimida de potasio y dimetilformamida

(DMF) como disolvente y una reacción posterior con hidrazina para obtener el polímero aminometilado (C), (esquema 8).



ESQUEMA 8.

Se realizaron dos reacciones de ftalimidometilación a partir del poliestireno clorometilado obtenido en el experimento 7.3, utilizando ftalimida y carbonato de potasio en lugar de ftalimida de potasio utilizada por Mitchell²⁸. De igual manera se llevaron a cabo dos experimento para sintetizar el SAN-ftalimidometilado a partir del SAN-clorometilado obtenido en el experimento 7.6, ftalimida, carbonato de potasio y DMF como disolvente.

El aislamiento del producto se llevó a cabo por precipitación con etanol y se purificó por agitación en

etanol por espacio de 30 min, el producto se filtró y la operación se repitió al menos dos veces.

El espectro de IR de los polímeros ftalimidometilados presentó señales a 3200 cm^{-1} correspondiente a la vibración N-H, 1775 y 1745 cm^{-1} (tijera) correspondientes a la vibración C=O de la amida y 1492 cm^{-1} correspondiente a C-C del poliestireno (espectro 16). El grupo del SAN permanece sin modificación en el espectro del polímero aminometilado (espectro 17).

Los polímeros aminometilados se sintetizaron a partir de sus correspondientes polímeros ftalimidometilados e hidrazina en un reflujo de etanol.

Los espectros de IR de los polímeros aminometilados muestran la presencia del grupo amina a 3180 cm^{-1} y la desaparición de las señales del carbonilo de la amida (espectros 18 y 19). La presencia del grupo nitrilo en el copolímero SAN no se modifica en el espectro de IR del polímero aminometilado (espectros 20 y 21).

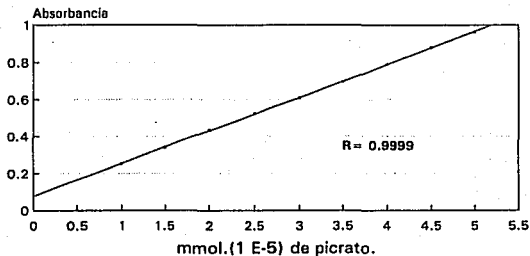
La temperatura de transición vítrea (T_g) en los poliestirenos aminometilados presentó un aumento relacionado con su grado de funcionalización (ver tabla 3.10). El producto del experimento 9.2 presentó un incremento en su T_g de aproximadamente 6°C con respecto al poliestireno sin

funcionalizar y el producto del experimento 9.4 un incremento en su Tg de aproximadamente 10°C. Por otra parte se observó que la temperatura de descomposición de los SAN-aminometilados decrece al aumentar el grado de funcionalización. El producto del experimento 9.3 presentó un decremento de 20°C en su temperatura de descomposición (td), (termograma 3) y el producto del experimento 9.4 de 24°C (termograma 4) con respecto a la Td del SAN sin funcionalizar (termograma 5).

La determinación de la funcionalización se llevó a cabo por la cuantificación del grupo amina presente en los polímeros sintetizados por un análisis de UV según el método reportado por Gisin²⁹ que consiste en hacer reaccionar el polímero aminometilado (I) con una solución de ácido pícrico (II) para formar la sal (III) y posteriormente con un exceso de trietilamina para formar el picrato de trietilamina (IV). (Esquema 9) al que se determinó su absorbancia en UV y este dato se interpoló en una curva patrón de absorbancia de picrato de trietilamina (gráfica 5). Los resultados de los experimentos que se realizaron se presentan en la tabla 3.10.

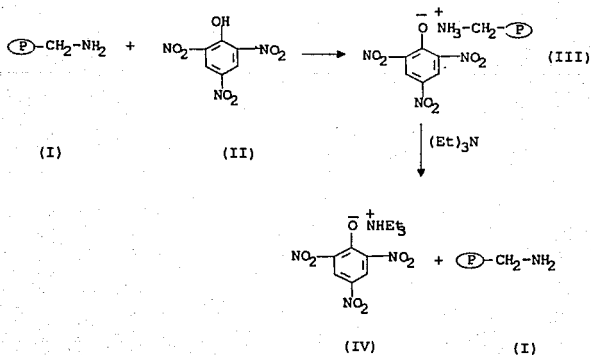
CUANTIFICACION DE PICRATO

$A = f(\text{mmol. de picrato})$



Series 1

GRAFICA 5



ESQUEMA 9.

TABLA 3.10. Resultados de la aminometilación de poliestirenos.

Exp.No.	Tg(°C)	mmol de grupo amina/g polím.	Espectro de IR.	T _d (°C) TGA
Ps	106.10	-----	22	-----
Ps 9.1	106.32	0.095	16	-----
Ps 9.2	111.97	0.499	17	-----
SAN	107.98	-----	23	421.43
SAN 9.3	117.97	0.054	18	402.52
SAN 9.4	115.12	2.300	19	397.62

Ps: Poliestireno lineal.

SAN: Copolímero estireno-acrilonitrilo.

La tabla muestra que el producto del experimento 9.4 presentó mayor grado de funcionalización, probablemente y como ya se mencionó en casos anteriores, se debió a la hogemogeneidad de la mezcla. Por otro lado se observó que este producto tiene mayor cantidad de grupo amina que la cantidad de cloruros que se pudieron determinar en el polímero clorometilado, probablemente porque el cloruro se pierde con facilidad y esto implica que la estimación de la funcionalización es menor a la real.

3.4. Análisis del comportamiento de SAN- aminometilado como compatibilizante en mezclas poliméricas.

El estudio de la miscibilidad del copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo) con el copolímero SMA (estireno-anhidrido maleico) se ha descrito recientemente por diversos investigadores. Aoki⁶ estudió la miscibilidad en mezclas del copolímero SMA con SAN y con el copolímero SPMI (estireno-N-fenilmaleimida) mediante calorimetría diferencial de barrido, análisis de densidad y propiedades mecánicas. Las películas de las mezclas fueron preparadas por fusión se encontró que el copolímero SAN es miscible con los copolímeros SMA y SPMI en intervalos específicos de composición del copolímero para cada mezcla y logró establecer un mapa de miscibilidad de estas mezclas de copolímeros. Por su parte Kressler⁷ propuso la ventana de solubilidad para mezclas de SAN (5.4 a 56% de acrilonitrilo) con SMA (8 a 50% de anhidrido maleico) preparando mezclas en solución de SMA con cantidades crecientes de SAN, la determinación de la miscibilidad se llevó a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC), barrido con laser y espectroscopía de IR y encontró que el área de miscibilidad de las mezclas de los copolímeros SAN y SMA está en función de la composición de acrilonitrilo y anhidrido maleico respectivamente.

En este trabajo se propuso el estudio del comportamiento del copolímero SAN aminometilado sintetizado en el

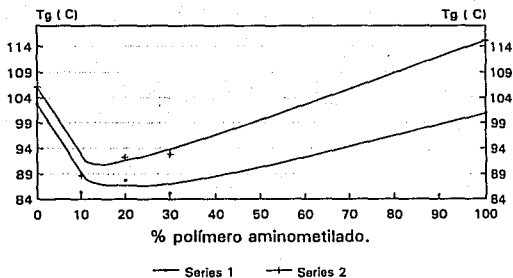
experimento 9.4 como compatibilizante de mezclas del copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo), (3%, 12%, 15% y 30% de acrilonitrilo) con el copolímero SMA (estireno-anhidrido maleico), (8% de anhidrido maleico) que según lo informado por Kressler⁷ son inmiscibles. Para esto se decidió preparar mezclas de SAN (estireno-acrilonitrilo), (3%, 6%, 9%, 12%, 15% y 30% de acrilonitrilo) con SMA (estireno-anhidrido maleico), (8% de anhidrido maleico), utilizando el método propuesto por Kressler⁷. La determinación de la miscibilidad en las mezclas se llevó a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la primera parte del estudio se prepararon mezclas de poliestireno lineal con aminometil-poliestireno (0.499 mmol de amina por gramo de polímero), (10%, 20% y 30% del poliestireno aminometilado) y mezclas poliestireno lineal con SAN-aminometilado (2.30 mmol de amina por gramo de polímero), (10%, 20% y 30% de SAN-aminometilado). Para cada mezcla se determinó su temperatura de transición vítrea (T_g) y se graficó en función de la cantidad de polímero aminometilado. (Gráfica 6).

Se observó que las mezclas presentaron una sola T_g lo que indica que los polímeros funcionalizados se mezclan en todas proporciones con poliestireno.

MEZCLAS Ps/P-aminometilado.

$T_g = f(\% \text{ polímero aminometilado})$

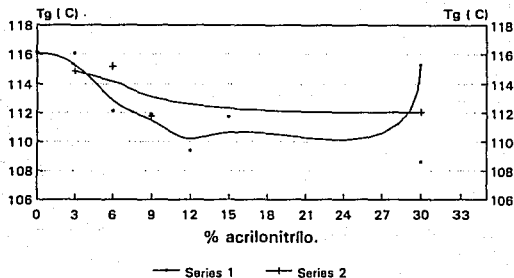


Serie 1:aminometil-poliestireno.
Serie 2:SAN-aminometilado.

GRAFICA 6

MEZCLAS SMA/SAN

$T_g = f(\% \text{ acrilonitrilo})$



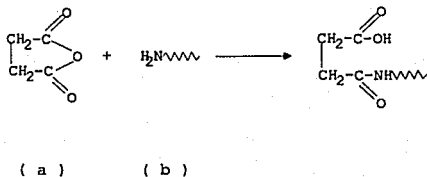
Serie 1:SMA/SAN
Serie 2:SMA/SAN/SAN-aminometilado

GRAFICA 7

Una vez establecido que el copolímero SAN es miscible con el poliestireno se prepararon las mezclas de SAN (copolímero estireno-acrilonitrilo) con SMA (copolímero estireno-anhidrido maleico) según el método descrito por Kressler⁷. Posteriormente se agregó una cantidad de SAN-aminometilado (0.119 mmol de grupo amina por mmol de anhidrido maleico) como compatibilizante de las mezclas con 3%, 12%, 15% y 30% de acrilonitrilo que son inmiscibles según Kressler⁷. Para cada mezcla se determinó su Tg y se graficó en función de la concentración de acrilonitrilo. Grafica 7.

Se observó que los espectros de Tg de las mezclas sin SAN-aminometilado presentan dos inflexiones que se podrían interpretar como dos Tg lo que implica inmiscibilidad en las mezclas, esto se puede observar con mayor facilidad en el espectro de Tg de la mezcla SMA 8 (8% de anhidrido maleico) con SAN 30 (30% de acrilonitrilo) (termograma 6) en donde se observa una inflexión a 108.61°C correspondiente a SAN (Tg=107.98°C) y otra a 115.27°C. correspondiente a SMA (Tg=116.11°C.). Por otro lado las mezclas que tienen SAN-aminometilado presentaron un solo valor de Tg lo que se puede interpretar como miscibilidad en las mezclas, lo anterior se puede observar mejor en el espectro de Tg de la mezcla SMA 8 (8% de anhidrido maleico) con SAN 30 (30% de acrilonitrilo) y SAN-aminometilado como compatibilizante (termograma 7) en donde se observa que existe solo una inflexión a 112.67°C que corresponde a la Tg teórica para sistemas SAN/SMA obtenida

por la ecuación de Gordon-Taylor⁵ ($T_g=112.05^\circ\text{C}$).
Aparentemente el grupo amina del polímero aminometilado (a) reacciona con el anhídrido maleico del copolímero SMA (b) y es capaz de establecer un puente entre la fase del copolímero SAN y la fase del copolímero SMA (esquema 10).



ESQUEMA 10.

CAPITULO 4.
PARTE EXPERIMENTAL

4.- PARTE EXPERIMENTAL:

Los espectros de IR. se determinaron en el espectrofotómetro IR de transformadas de Fourier Perkin-Elmer modelo 1600. Las determinaciones se realizaron en pastillas de KBr y cuando fué posible se realizaron en películas.

Los espectros de RMP de Hidrógeno para los polímeros acetilados se determinó en el espectrofotómetro de RMN EM-390, 90MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Las muestras se trabajaron como gel en diclorometano.

Los espectros de RMN de Carbono-13 para polímeros benzilados fueron determinados en el espectrofotómetro de RMN Varian VXR-300s, utilizando como disolvente cloroformo deuterado ($CDCl_3$) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros sintetizados se realizó en un aparato de DSC (Differential Scanning Calorimetry) Perkin-Elmer modelo V2.2A Dupont 9900.

La temperatura de descomposición de los polímeros sintetizados se determinó por TGA (thermogravimetric

analysis); los termogramas correspondientes se determinaron en un aparato de TGA modelo V4.1C DuPont 2100, bajo atmosfera de N_2 y una velocidad de calentamiento de $10^\circ C$ por minuto.

Los espectros de absorción en el UV de los polimeros aminometilados y su cuantificación espectrofotométrica se llevó a cabo en el espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer Hitachi modelo 200, utilizando como disolvente diclorometano.

4.1 SINTESIS DEL POLIMERO BENZOILADO (I), (ref.15).

Se llevaron a cabo 3 experimentos de benzoilación adaptando el procedimiento descrito por Fréchet y Nuyens¹⁵ de la siguiente manera:

Experimento 1.1.

En un matraz bola de 100 ml. de dos bocas equipado con un embudo de adición y un refrigerante en posición de reflujo se colocaron 3g (0.0286 mol) de poliestireno (PM:80,00) y 30 ml. de disulfuro de carbono seco. La suspensión se agitó por espacio de una hora. Se adicionaron 4g (0.0293 mol) de cloruro de aluminio anhidro y la mezcla resultante se agitó por espacio de 2 hrs., lapso en que la muestra adquirió una

coloración rojiza. Después se adicionaron, a través del embudo de adición, 4 ml. (0.0330 mol) de cloruro de benzoilo diluido con 10 ml. de disulfuro de carbono para agilizar la adición. Se calentó la mezcla a reflujo durante 1.30 horas y se destiló el disulfuro de carbono en exceso (nota 1). El polímero obtenido se lavó sucesivamente con los disolventes siguientes: Dioxano-HCl-H₂O (5:1:1), Dioxano-H₂O (5:1), acetona, agua caliente y metanol. El producto se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 45°C.

La cuantificación de la acilación de poliestireno se realizó por espectroscopía de IR. (secc.4.3).

NOTA 1: El disulfuro de carbono es altamente inflamable por lo que se sugiere retirar del medio de reacción antes de llevar a cabo la hidrólisis del compuesto formado que provoca una reacción exotérmica.

IR (espectro 1) 2920, 1658, 1492 y 1448 cm⁻¹.

Funcionalización: 1.58 mmol. de C=O/g de polímero. (12%).

Tg (°C) : 108.44

Experimento 1.2.

Se modificó la técnica anterior aumentando la cantidad de disolvente empleado. En esta ocasión se utilizó un volumen de 50 ml. de disulfuro de carbono.

El espectro de IR del producto presentó en 1657 cm^{-1} la banda característica del carbonilo de cetona y en 1491 cm^{-1} la banda correspondiente a la señal C-C del poliestireno.

IR (espectro 2) 2918, 1657, 1491 y 1448 cm^{-1} .

Funcionalización: 6.98 mmol. de C=O/g de polímero. (53%).

Tg ($^{\circ}\text{C}$) : 124.55

Experimento 1.3.

En esta prueba se aumentó el volumen de disolvente y el tiempo de reacción. Se utilizó un volumen de 70 ml. de disulfuro de carbono y un tiempo de reacción de 2.10 hrs.

En el espectro de IR del polímero obtenido se presentaron las bandas características a C=O de cetona y C-C del poliestireno.

IR (espectro 3) 2922, 1654, 1492 y 1446 cm^{-1} .

RMN C_{13} (espectro 4):

195.89 ppm. (C=O de cetona)

137.50 ppm. (C-alfa)

132.40 ppm. (C-para)

130.41 ppm (C-orto)

128.45 ppm. (C-meta)

TGA (termograma 1): 416.66 $^{\circ}\text{C}$.

Funcionalización: 12.5 mmol. de C=O/g de polímero. (95%).

Tg (°C) : 125.48

NOTA: La hidrólisis de la mezcla de reacción para obtener la cetona libre es una reacción exotérmica por lo que se debe retirar el disulfuro que es un disolvente muy inflamable.

4.2 SINTESIS DEL POLIMERO ACETILADO (II).

Técnica 1. A partir de cloruro de acetilo.
(ref.17).

Se montó la reacción como lo explica la técnica descrita por Blackburn¹⁷. En un matraz bola de 100 ml. de dos bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición se disolvieron 3g (0.0286 mol) de poliestireno (PM:80,000) en 30 ml. de disulfuro de carbono seco. Se agregó bajo agitación constante 4g (0.0293 mol) de cloruro de aluminio anhidro y posteriormente 2.4 ml. (0.0338 mol) de cloruro de acetilo anhidro. Se calentó la mezcla a reflujo durante 1.30 hrs. y se destiló el disulfuro de carbono en exceso (nota 1). El polímero obtenido se lavó sucesivamente con los disolventes siguientes: Dioxano-HCl-H₂O (5:1:1), Dioxano-H₂O (5:1), acetona, agua caliente y metanol. El producto se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 45°C.

La cuantificación de la acilación de poliestireno se realizó por espectroscopía de IR. (secc.4.3).

IR (espectro 5) 2920, 1684, 1492 y 1452 cm^{-1} .

Funcionalización : 3.01 mmol. de C=O/g de polímero. (31%).

Tg ($^{\circ}\text{C}$) : 103.97

Técnica 2. A partir de anhídrido acético.

Experimento 2.1.

En un matraz bola de 100 ml. de dos bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición se disolvieron 3g (0.0286 mol) de poliestireno (PM:80,000) en 30 ml. de disulfuro de carbono seco. Se agregó bajo agitación constante 8g (0.0586 mol) de cloruro de aluminio anhidro y posteriormente 2.7 ml. (0.0286 mol) de anhídrido acético. Se calentó la mezcla a reflujo durante 1.30 hrs. y se destiló el disulfuro de carbono en exceso (nota 1). El polímero obtenido se lavó sucesivamente con los disolventes siguientes: Dioxano-HCl-H₂O (5:1:1), Dioxano-H₂O (5:1), acetona, agua caliente y metanol. El producto se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 45 $^{\circ}\text{C}$.

La cuantificación de la acilación de poliestireno se realizó por espectroscopía de IR. (secc.4.3).

IR (espectro 6) 2924, 1682, 1492 y 1448 cm^{-1} .

Funcionalización : 0.07 mmol. de C=O/g de polímero. (0.7%).

Tg (°C) : 102.04

Experimento 2.2.

Se modificó la técnica anterior (secc. 2.1) aumentando la cantidad de disolvente y el tiempo de reacción. En esta ocasión se utilizó un volumen de 60 ml. de disulfuro de carbono y un tiempo de reacción de 2.10 hrs.

IR (espectro 7) 2920, 1680, 1501, 1356 y 1266 cm^{-1} .

RMP (espectro 8) :

1 a 2.5 ppm. (H alifáticos).

6 a 7.6 ppm. (H aromáticos).

TGA (termograma 2): 421.96 C.

Funcionalización : 8.67 mmol. de C=O/g de polímero. (90%).

Tg (°C) : 105.24

4.3 CUANTIFICACION DE LA ACILACION DE POLIESTIRENO POR ESPECTROSCOPIA DE IR.

4.3.1 Preparación de las mezclas poliestireno- acetofenona y poliestireno-benzofenona.

Se preparó una solución 0.07 M. de acetofenona en tetracloruro de carbono (solución A), (1 ml. de esta solución equivale a 8.7820 mg. de acetofenona).

Se preparó una solución 0.12 M. de benzofenona en tetracloruro de carbono (solución B), (1 ml. de esta solución equivale a 21 mg. de benzofenona).

A 0.1 g. de poliestireno se le agregaron 4 ml. de disulfuro de carbono y se calentó la mezcla hasta disolución total del poliestireno. A la solución caliente se le añadió 1 ml. de la solución A o B y se agitó para lograr una mezcla homogénea; se tomó una alícuota de 0.25 ml. de ésta mezcla y se colocó sobre una superficie cóncava sobre la cual se formó, al evaporarse los disolventes, una película que se separó posteriormente de la superficie y se colocó sobre la ventana de la celda del aparato de IR para su lectura.

Se prepararon mezclas manteniendo constante la cantidad de poliestireno y agregando cantidades crecientes de las soluciones A o B. Se determinó el espectro de IR de cada una de las mezclas.

4.3.2 Procedimiento para obtener la curva patrón del polímero acetilado.

Se compararon los IRs. de acetofenona y de poliestireno con el IR del polímero funcionalizado y se localizaron los picos de absorción del polímero que aparecen en el espectro de

acetofenona y que no aparecen en el poliestireno y los picos de poliestireno que no se sobreponen con las señales de acetofenona. Se localizaron las mismas señales en los IRs. de las mezclas acetofenona-poliestireno y se registraron sus valores de % de transmitancias y del log del % de transmitancias.

Se calculó la relación de transmitancias y de log de transmitancias de cada una de las señales presentes en acetofenona de las señales de poliestireno seleccionadas previamente. Los experimentos se hicieron por duplicado y se obtuvo el promedio para cada relación. Se seleccionó la relación que presentó mayor linealidad en función de mmol de grupo acilo por gramo de mezcla y se graficó la relación de % de transmitancia y la relación de log de % de transmitancia de las señales de 1492 cm^{-1} que corresponde a la señal C-C del poliestireno y 1686 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O de acetofenona en función de la concentración de grupo acilo. (Gráficas 1 y 2 respectivamente).

4.3.3 Procedimiento para obtener la curva patrón del polímero benzilado.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Se siguió el procedimiento descrito anteriormente (secc.4.3.2) comparando los IRs. de benzofenona y poliestireno con el IR. del polímero funcionalizado.

Se graficó la relación de % de transmitancias y de log % de transmitancia de las señales de 2924 cm^{-1} correspondiente al poliestireno y 1660 cm^{-1} correspondiente a benzofenona en función de la concentración de grupo acilo. (Gráficas 3 y 4 respectivamente).

Los datos correspondientes a la relación % de transmitancia C-C/C=O en función de mmol. de grupo acilo por gramo de mezcla se presentan en la gráfica 3. Los de la relación log % de transmitancia C-C/C=O en función de mmol. de grupo acilo por gramo de mezcla se presentan en la gráfica 4.

4.4 SINTESIS DEL CARBOXIPOLIESTIRENO (III). OXIDACION DEL POLIMERO ACETILADO.

4.4.1 Oxidación con hipobromito de potasio. (ref. 17).

Se llevaron a cabo 3 experimentos, utilizando la técnica descrita por Blackburn¹⁷, para obtener el carboxipoliestireno partiendo del producto del experimento 2.3 (secc. 4.2) e hipobromito de potasio.

Experimento 4.1.

En un matraz de 100 ml. de tres bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un termómetro se disolvieron 4.5g (0.0802 mol) de hidróxido de potasio en 4 ml. de agua. La mezcla se mantuvo bajo agitación y en un baño de hielo-agua a una temperatura menor de 10°C. Se agregó rápidamente 1.6 ml. (0.031 mol) de bromo. La mezcla tomó una coloración naranja y se agitó por 30 min. Después se agregó lentamente y bajo agitación constante 1g (8.67 mmol de C=O) de cetopolímero disuelto en 28 ml. de Dioxano. La mezcla se agitó durante una hora a 40°C y una hora a 70°C. El producto se extrajo de la mezcla de reacción evaporando la mayor parte de Dioxano y agregando agua para precipitar el polímero. El producto se separó por filtración al vacío y posteriormente se redisolvió en Dioxano, la mezcla se aciduló con HCl hasta pH=1. El producto se filtró a vacío y se lavó con los siguientes disolventes: Dioxano-agua (5:1), agua y etanol. El producto amarillento se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 50°C.

La cuantificación del grupo ácido presente en el polímero obtenido se realizó por una valoración volumétrica ácido-base. (secc.4.6.1).

Funcionalización : 0.42 meq H⁺/g de polímero.(5%)

IR (espectro 9) 3438 y 1680 cm⁻¹.

Experimento 4.2.

Se modificó la técnica anterior incrementando la cantidad de bromo a 1.8 ml. (0.035 mol, 10% de exceso) y los parámetros temperatura y tiempo de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante una hora a temperatura ambiente, y 3 horas a 40°C.

El espectro de IR del polímero obtenido presentó las mismas bandas de absorción que el de la prueba anterior (espectro 9).

Funcionalización : 0.96 meq H⁺/g de polímero. (5%)

Experimento 4.3.

En esta prueba se utilizó un exceso de bromo del 50% (3.1 ml., 0.0605 mol) y se mantuvieron constantes las condiciones de reacción con respecto al experimento 4.2.

Funcionalización : 2.3 meq H⁺/g de polímero. (27%)

IR (espectro 10) 3452 y 1680 cm⁻¹.

Tdescomposición: 156°C.

4.4.2 Oxidación con hipoclorito de sodio.

Se realizaron 3 experimentos para obtener el carboxipoliestireno partiendo del producto del experimento 2.3 (secc. 4.2) e hipoclorito de sodio.

En un matraz bola de 100 ml. de tres bocas que tiene adaptado un refrigerante en posición de reflujo y un termómetro se disolvieron 0.8g (6.9 mmol de C=O) del polímero acetilado en 25 ml. de Dioxano. Se agregó lentamente y bajo agitación constante 21.23 ml. (400% de exceso) de NaOCl comercial (con 6% de cloro activo). La mezcla se agitó durante una hora a temperatura ambiente y 3 horas a 40°C.

La mezcla se aciduló con HCl hasta pH=1 y el polímero obtenido se filtró de la mezcla de reacción y se lavó con los siguientes disolventes: Dioxano-agua (5:1), agua y etanol. El producto amarillento se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 50°C.

El espectro de IR del producto presentó las mismas bandas de absorción que el de la oxidación con hipobromito de potasio (experimento 4.2, espectro 10).

IR (espectro 11) 3448 y 1680 cm^{-1} .

Funcionalización : 2.35 meq H^+ /g de polímero. (27%).

T_{descomposición}: 150°C.

T_g(°C) : 148.10

Se hicieron variaciones de la cantidad de hipoclorito de sodio comercial en la técnica, realizándose en total tres experimentos con diferentes cantidades de NaOCl. (Tabla 1).

Tabla 1. Incrementos en la concentración del medio oxidación (NaOCl), en diferentes pruebas.

Exper. No.	Cantidad de NaOCl		Funcionalización meq H ⁺ /g
	ml.	%exceso	
4.4	7.93	50	1.83
4.5	10.61	100	2.33
4.6	21.23	400	2.35

Los espectros de IR de los productos obtenidos presentaron las mismas bandas de absorción que el de la prueba anterior (espectro 11).

4.5 SINTESIS DE SUCCINILPOLIESTIRENO (IV).

4.5.1 Obtención del anhídrido succínico. (ref. 30).

Se colocaron en un matraz bola de dos bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo 53.1g (0.45 mol) de ácido succínico y 42.4 ml. (0.45 mol) de anhídrido acético. La mezcla se calentó a reflujo por 4 hr. El producto obtenido se filtró al vacío, se lavó con eter anhidro y se secó a temperatura ambiente. (pf.: 117-119°C y rendimiento: 95.78%, 43.1 g.).

4.5.2 Obtención de succinilpoliestireno (IV).

Experimento 5.1.

En un matraz de dos bocas equipado con un embudo de adición y un refrigerante en posición de reflujo se colocaron 3g (0.0286 mol) de poliestireno (PM:80,000) y 50 ml de disulfuro de carbono seco. La suspensión se agitó por espacio de una hora. Se adicionaron 7.8g (0.0572 mol) de cloruro de aluminio anhidro y la mezcla resultante se agitó por espacio de 2 hrs. Después se agregó bajo agitación vigorosa 2.9g (0.0286 mol) de anhídrido succínico. Se calentó la mezcla a reflujo durante dos horas y se destiló el disulfuro de carbono en exceso (nota 1). El polímero obtenido se lavó sucesivamente con los disolventes siguientes: Dioxano-HCl-H₂O (5:1:1), Dioxano-H₂O (5:1), acetona, agua caliente y metanol. El producto se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 45°C.

La cuantificación del grupo ácido presente en el polímero obtenido se realizó por una valoración volumétrica ácido-base. (secc.4.6.2). IR (espectro 12) 3430, 2920 1732 y 1682 cm⁻¹. Funcionalización : 0.9294 meq H⁺/g de polímero. (9.6%).

Experimento 5.2.

Se modificó la técnica anterior aumentando el volumen de disolvente empleado. Se utilizó un volumen de 70 ml. de disulfuro de carbono.

El espectro de IR del producto obtenido presenta las mismas bandas de absorción que el del experimento anterior (espectro 12).

Funcionalización : 3.09 meq H⁺/g de polímero. (32%).

Tdescomposición: 215°C.

4.6 CUANTIFICACION DE GRUPOS ACIDOS EN POLIESTIRENOS CARBOXILADOS.

4.6.1 Determinación de la funcionalización en el carboxipoliestireno (III). (ref.16).

Se pesaron por duplicado muestras de 0.1g (0.685 mmol) de carboxipoliestireno, a cada una de ellas se le adicionó 10 ml. de Dioxano y 4 ml. de una solución 0.078 N de KOH en etanol. Se calentó la mezcla a reflujo por 24 hr. y bajo agitación constante. También se preparó un blanco con 10 ml. de Dioxano y 4 ml. de KOH/etanol (0.078 N).

El blanco y las dos muestras se titularon con una solución 0.0197 N de HCl en isopropanol, utilizando como indicador 3 gotas de una solución al 1% de azul de timol en dimetilformamida.

4.6.2 Determinación de la funcionalización en el succinilpoliestireno (IV). (ref. 31).

Se pesaron por duplicado muestras de 0.1g (0.4902 mmol) del succinilpoliestireno, a cada una de ellas se le adicionó 10 ml. de Xileno saturado con agua. Se calentó la mezcla a reflujo por 2 hr. y con agitación constante. También se preparó un blanco con 10 ml. de Xileno.

El blanco y las dos muestras se titularon con una solución 0.078 N de KOH en etanol, utilizando como indicador 3 gotas de una solución al 1% de azul de timol en dimetilformamida. Se adicionó 1 ml. de exceso de la solución de KOH/etanol (0.078 N) y el color azul intenso fué titulado hasta el color amarillo por una solución 0.0197 N de HCl en isopropanol.

4.7 SINTESIS DEL POLIMERO CLOROMETILADO (V).

Técnica 1. Obtención de poliestireno-clorometilado.
(ref. 25).

Se llevaron a cabo 3 experimentos utilizando la técnica descrita por Itsuno²² de la siguiente manera:

En un matraz de dos bocas de 100 ml. equipado con un refrigerante en posición de reflujo se disolvió 3.5g (0.0337 mol) de poliestireno (PM:80,000) en 25 ml. de tetracloruro carbono. Se agregó 1g (0.0111 mol) de trioxano. La suspensión se agitó una hora a temperatura ambiente. Se inyectó 0.6 ml. (0.0051 mol) de tetracloruro de estaño bajo agitación continua por 30 min. Se inyectó 4.3 ml. (0.0349 mol) de cloruro de trimetilsilicio. La mezcla resultante se agitó por espacio de 2.30 hr., lapso en que la mezcla adquiere una coloración canela.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se agregó metanol para precipitar el producto, el cual se filtró a vacío y se lavó con metanol.

La cuantificación de cloruros presentes en el polímero obtenido se realizó por una valoración volumétrica "Método de Volhard". (secc. 4.8). En la tabla 2 se presentan los resultados de la funcionalización de los polímeros clorometilados de cada experimento.

IR. (espectro 13) 1264, 756 cm^{-1}

Técnica 2. Obtención de SAN-clorometilado.

Se repitió la técnica anterior con la variante de utilizar 5g (0.0318 mol) de copolímero SAN (poliestireno-acrilonitrilo), (31.78% de acrilonitrilo), (PM:129,830) en lugar de poliestireno y 40 ml de disolvente. Se realizaron 3 experimentos, los resultados se muestran en la tabla 2.

IR. (espectro 14) 2238, 760 cm^{-1} .

Tabla 2. Resultados experimentales para la síntesis de los polímeros clorometilados.

Exper.	No.	Funcionalización mmol de Cl^-/g
Poliestireno	7.1	0.9596
Poliestireno	7.2	1.5577
Poliestireno	7.3	2.0056
SAN	7.4	0.1960
SAN	7.5	1.5384
SAN	7.6	1.9007

4.8 CUANTIFICACION DE CLORUROS "METODO DE VOLHARD". (ref.32).

Se pesaron por duplicado muestras de 0.1g de polímero clorometilado, a cada una de ellas se le adicionó 5 ml. de agua desionizada y dos gotas de HNO_3 conc. La mezcla se agitó por 6 hrs., posteriormente se filtró y se lavó el polímero con agua desionizada. El filtrado obtenido se aforó a 25 ml. con agua desionizada. También se preparó un blanco con agua desionizada y 2 gotas de HNO_3 conc.

El blanco y las dos muestras se transfirieron a matraces erlenmeyer de 50 ml. y a cada matraz se le adicionó 3 ml. de una solución 0.1012 M de nitrato de plata en agua desionizada y se agitó por unos minutos. Después se agregó 0.5 ml. de una solución al 40% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 / \text{H}_2\text{O}$ desionizada. Antes de titular se adicionó 1 ml. de nitrobenceno para cubrir las partículas de cloruro de plata.

El exceso de cloruro de plata se tituló con una solución 0.0108 M de tiocianato de potasio hasta el vire de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. El punto de equivalencia se alcanzó cuando apareció una coloración canela.

4.9 SINTESIS DEL POLIMERO AMINOMETILADO (IV).

4.9.1 Preparación de ftalimida. (ref.28).

En un matraz de 250 ml. de tres bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un termómetro se colocaron 99g (0.6689 mol) de anhídrido ftálico y 20g (0.3333 mol) de urea. Se calentó la mezcla en un baño de aceite a $T=130-135^{\circ}\text{C}$. Se observó efervescencia y un aumento de temperatura ($150-160^{\circ}\text{C}$). La mezcla de reacción se enfrió y se la adicionó 80 ml. de agua para separar el sólido formado.

El producto obtenido se recolectó por filtración al vacío y se lavó con agua. El producto se secó a temperatura ambiente y después a 60°C en una estufa de vacío.

IR (espectro 15) 3200, 1774, 1744, 1386 cm^{-1} . pf.: $232-233^{\circ}\text{C}$.
rendimiento: 87.47%, (86 g.).

4.9.2 Obtención de ftalimidometil-poliestireno.

(ref.28).

Se llevaron a cabo 2 reacciones como lo describe la técnica informada por Mitchell²⁸.

En un matraz bola de 100 ml. de dos bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo se disolvieron 5g (0.034

mol) de ftalimida y 2.4g (0.0174 mol) de carbonato de potasio anhídrico en 70 ml. de dimetilformamida seca. Se agregó 5g (0.032 mol) de poliestireno-clorometilado y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 hrs. La resina obtenida se recibió en 100 ml. de etanol y posteriormente se filtró al vacío. El producto se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 60°C.

IR (espectro 16) 3200,1775,1742,1492 cm^{-1} .

4.9.3 Obtención de SAN-ftalidometilado.

Se montaron 2 reacciones como lo explica la técnica descrita anteriormente pero en esta ocasión se utilizaron 5g (0.0234 mol) de SAN-clorometilado, 3.4g (0.0231 mol) de ftalimida y 1.6g (0.0116 mol) de carbonato de potasio anhídrico.

Los espectros de IR de los polímeros obtenidos presentan las mismas bandas uno con respecto al otro, por lo que se presenta un solo espectro. (Espectro 17).

IR (espectro 17) 3196,2236,1772,1734,1492 cm^{-1} .

4.9.4 Obtención de aminometil-poliestireno (VI).
(ref.28).

Se realizaron 2 experimentos siguiendo la técnica descrita por Mitchell²⁸.

Se colocó en un matraz bola de 100 ml. de dos bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo 5g (0.0190 mol) de ftalimidometil-poliestireno, 30 ml. de etanol y 0.65 ml. (0.0210 mol) de hidrazina. Se calentó la mezcla a reflujo durante 3 hr. El producto se separó del medio de reacción por filtración a vacío y se lavó con etanol. El polímero obtenido se secó a temperatura ambiente y después en una estufa de vacío a 60 °C.

La cuantificación del grupo amino presente en el polímero sintetizado se realizó por un análisis de UV. (secc. 4.10).

Experimento 9.1.

IR (espectro 18) 3420, 1716, 1638, 1450 cm^{-1} .

Tg (°C) 106.32

Funcionalización: 0.095 mmol NH_2 /g de polímero. (1.5%).

Experimento 9.2.

IR (espectro 18) 3169, 1718, 1682, 1494 cm^{-1} .

Tg (°C) 111.97

Funcionalización: 0.499 mmol NH_2 /g de polímero. (8.7%).

4.9.5 Obtención de SAN-aminometilado.

Se sintetizó el SAN-aminometilado por la técnica descrita anteriormente (secc. 4.9.4) a partir de 5g (0.0158 mol) de SAN-ftalimidometilado y 0.5 ml. (0.0161 mol) de hidrazina.

Se hicieron 2 experimentos siguiendo la técnica descrita anteriormente.

Experimento 9.3

IR (espectro 20) 3424, 2238, 1602, 1494 cm^{-1} .

Tg ($^{\circ}\text{C}$) 117.0

Funcionalización: 0.054 mmol NH_2 /g de polímero. (0.8%).

TGA (termograma 3) 402.52 $^{\circ}\text{C}$.

Experimento 9.4

IR (espectro 19) 3432, 2238, 1580, 1494 cm^{-1} .

Tg ($^{\circ}\text{C}$) 115.12

Funcionalización: 2.30 mmol NH_2 /g de polímero. (33.1%).

TGA (termograma 4) 397.62 $^{\circ}\text{C}$.

4.10 CUANTIFICACION DEL GRUPO AMINO POR ESPECTROSCOPIA DE UV. (ref.29).

Parte A) Procedimiento para obtener la curva patrón.

Se preparó una solución 1 mM. de ácido picrico en diclorometano (solución A), (1 ml. de ésta solución equivale a 0.2291 mg. de ácido picrico).

Se preparó la solución B partiendo de 10 ml. de la solución A y 1.4 ml. (10.04 mmol) de trietilamina. Se aforó a 100 ml. con diclorometano.

Se prepararon mezclas agregando cantidades crecientes de la solución B y se aforó cada una a 10 ml. con diclorometano. Para cada mezcla se registró su absorbancia correspondiente a 373 nm., utilizando como blanco una solución 7 mM de trietilamina en diclorometano. Se graficó la absorbancia de cada mezcla en función de mmol. de picrato por gramo de polímero. Grafica 5.

Parte B) Preparación de las muestras.

A 0.1 g de polímero aminometilado se le agregó 5 ml. de diclorometano y la mezcla se agitó por 10 min. Se agregó 8

ml. de una solución 0.1 M de ácido picrico en diclorometano y se agitó por 30 min.

El producto resultante (picrato del polímero) se filtró a vacío y se lavó con diclorometano hasta que el filtrado fue incoloro. El sólido obtenido se agitó por 20 min. con 1.6 ml. (0.0115 mol) de trietilamina y 5 ml. de diclorometano, (el sólido quedó incoloro). La mezcla anterior se filtró a vacío y el filtrado se aforó a 10 ml. con diclorometano. Para cada muestra se registró su absorbancia a 373 nm. utilizando como blanco una solución 7 mM de trietilamina en diclorometano.

La determinación del grado de funcionalización de los polímeros aminometilados sintetizados en el laboratorio se realizó por interpolación de los datos de absorbancia de las muestras en la gráfica 5.

4.11 PREPARACION DE LAS MEZCLAS POLIESTIRENO/AMINOMETIL-POLIESTIRENO Y POLIESTIRENO/SAN-AMINOMETILADO.

Se preparó una solución de 107.8 mg. de poliestireno en 100 ml. de disulfuro de carbono (solución A), (1 ml. de ésta solución equivale a 1.078 mg. de poliestireno).

Se preparó una solución de 33.7 mg. de aminometil-poliestireno en 25 ml. de diclorometano (solución B), (1 ml. de esta solución equivale a 1.3480 mg. de polímero).

Se preparó una solución de 33.7 mg. de SAN-aminometilado en 25 ml. de diclorometano (solución C), (1 ml. de ésta solución equivale a 1.5440 mg. de polímero).

A 9 ml. de la solución A se agregó 1 ml. de la solución B o C y se calentó la mezcla a reflujo por espacio de 1.30 hr. Se eliminó el disolvente por evaporación y el producto obtenido se secó a temperatura ambiente y después a 120°C en una estufa de vacío.

Se prepararon mezclas agregando cantidades crecientes de la solución B o C y agregando la cantidad necesaria de la solución A para mantener un volumen constante de 10 ml.

Para cada mezcla se registró su temperatura de transición vítrea (T_g) y se graficó en función del % de polímero aminometilado. Gráfica 6.

4.12 PREPARACION DE LAS MEZCLAS SMA-SAN. (ref.7).

Se preparó una solución de 1.2629g de SMA (poliestireno-anhidrido maleico), (8% de anhidrido maleico) en 25 ml. de

diclorometano (solución A), (2 ml. de ésta solución equivalen a 0.1010g de SMA).

Se preparó una solución de SAN (poliestireno-acrilonitrilo), (3% de acrilonitrilo) partiendo de 0.2530g de SAN (31.78% de acrilonitrilo), (PM:129,830) y 0.0675g de poliestireno (PM:80,000) en 50 ml. de diclorometano (solución B), (2 ml. de ésta solución equivalen a 0.0101g de SAN 3% de acrilonitrilo).

A 2 ml. de la solución A se le agregaron 2 ml. de la solución B y se calentó la mezcla a reflujo por espacio de 1.30 hr. Se eliminó el disolvente por evaporación y el producto obtenido se secó a temperatura ambiente y después a 90°C en una estufa de vacío.

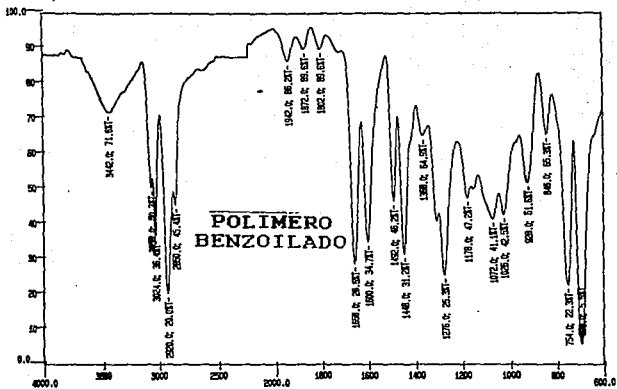
Se prepararon mezclas manteniendo constante la cantidad de la solución A y agregando cantidades crecientes de la solución B. Para cada mezcla se registró su temperatura de transición vítrea (Tg) y se graficó en función del % de acrilonitrilo. Gráfica 7.

Se repitió el procedimiento anterior para las mezclas SMA-SAN 3, 12, 15 y 30% de acrilonitrilo con la variante de agregar 5 ml. de una solución de 0.0210g de SAN-aminometilado en 25 ml. de diclorometano. Los datos correspondientes a

Tg(°C) en función del % de acrilonitrilo se presentan en la gráfica 7.

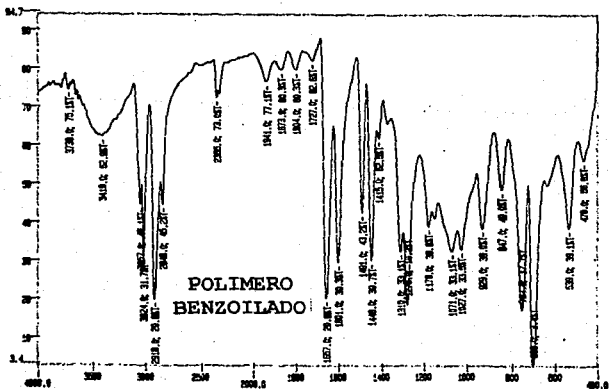
CAPITULO 5.
ANEXO EXPERIMENTAL

ST



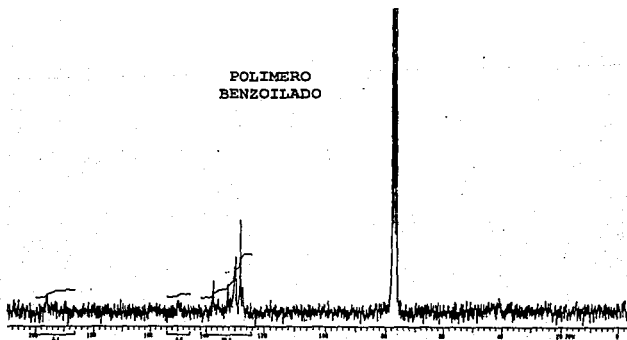
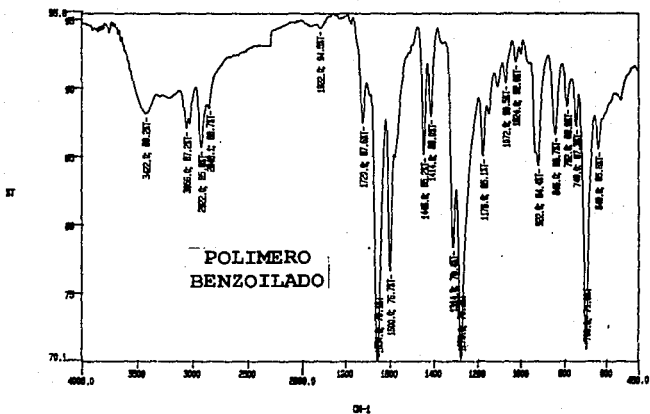
CM-1

ST

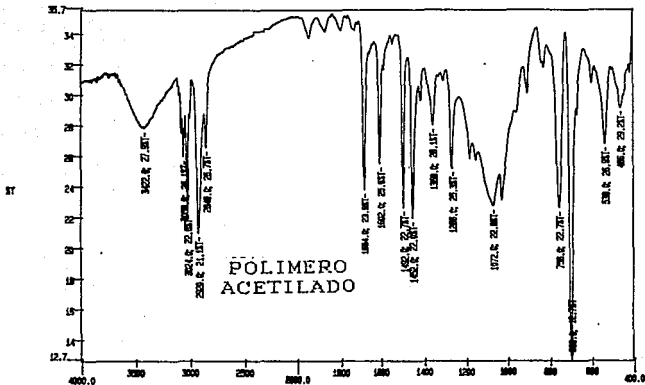


CM-1

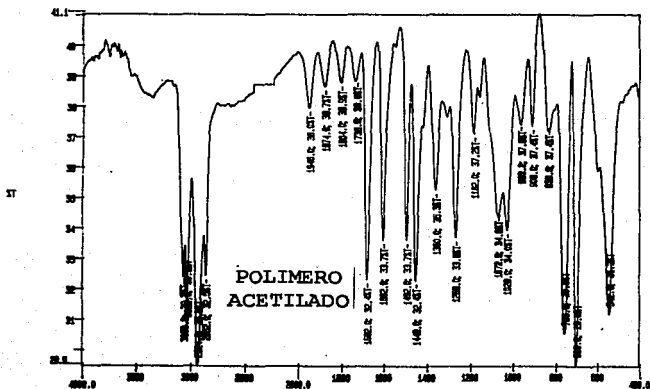
ESPECTROS 1 Y 2.



ESPECTROS 3 Y 4.

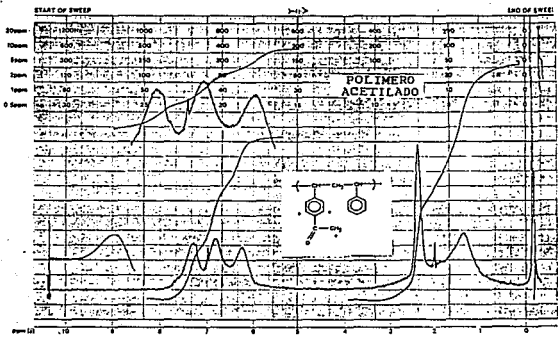
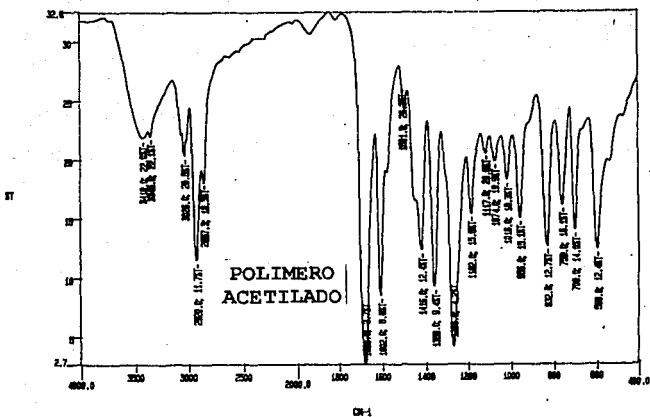


Q-1

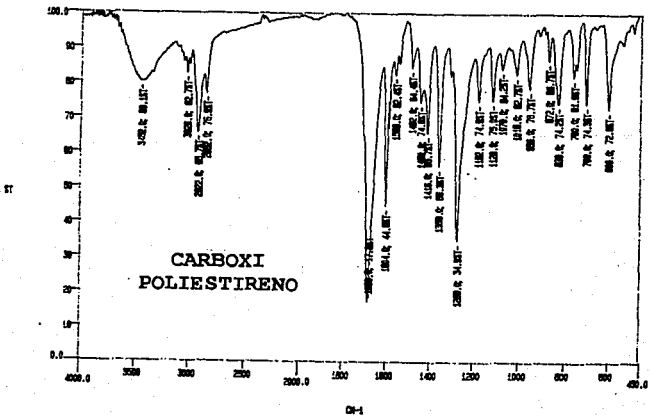
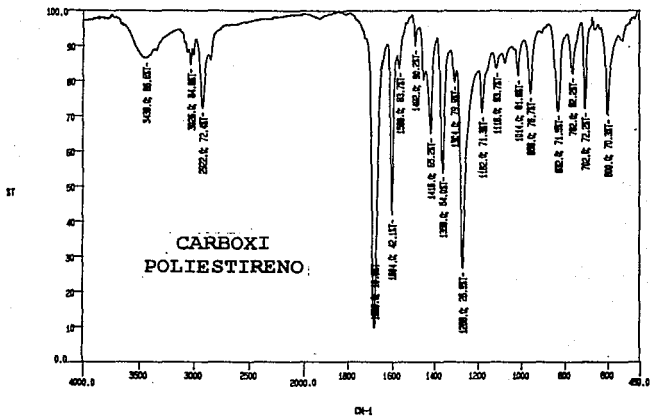


Q-1

ESPECTROS 5 Y 6.



ESPECTROS 7 Y 8.



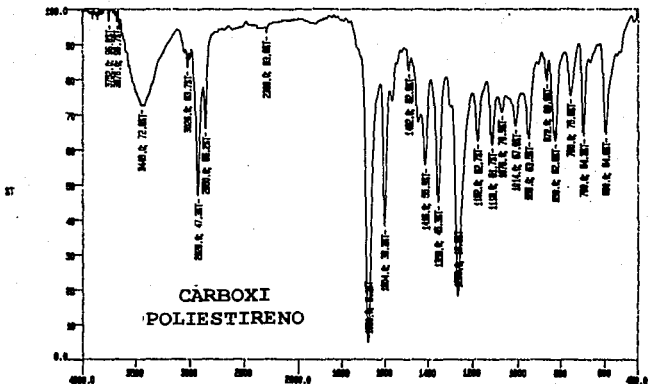


Fig. 1

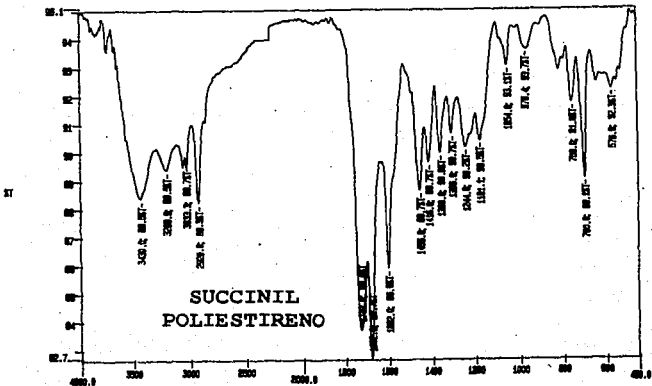
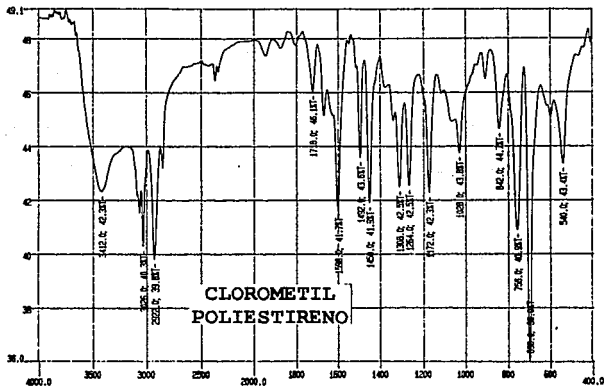


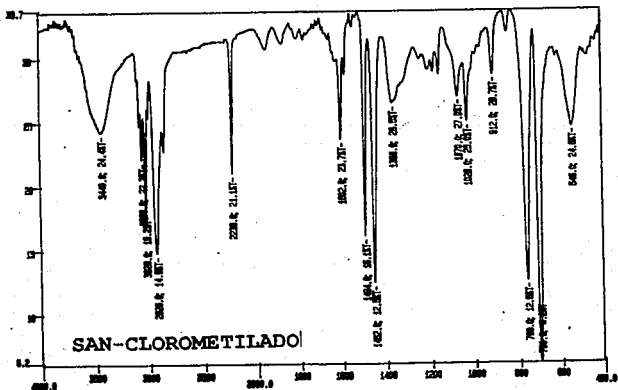
Fig. 2

11

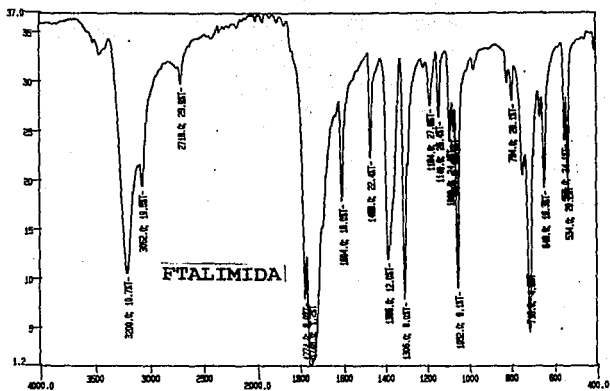


0-1

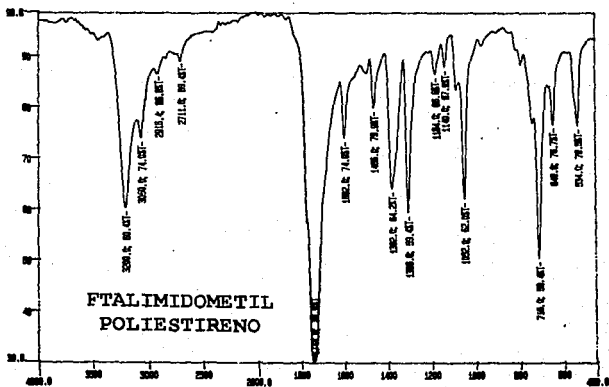
11



0-1

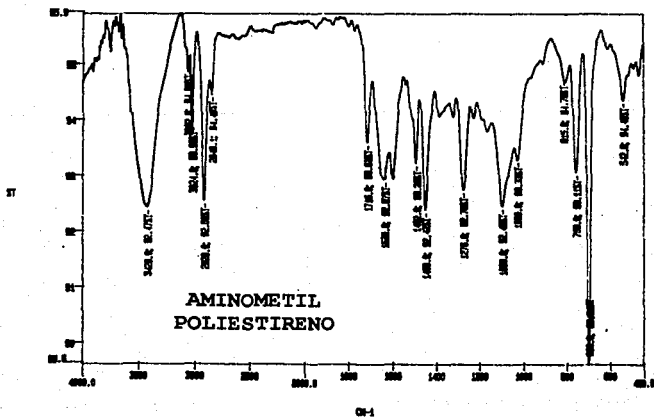
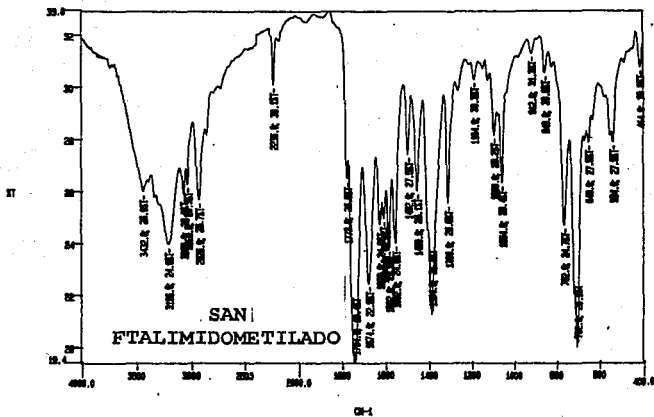


Q-1

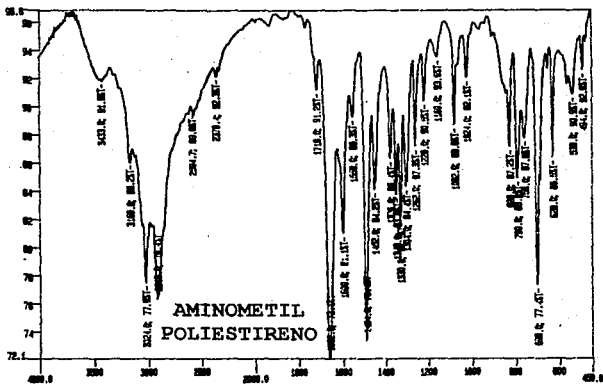


Q-1

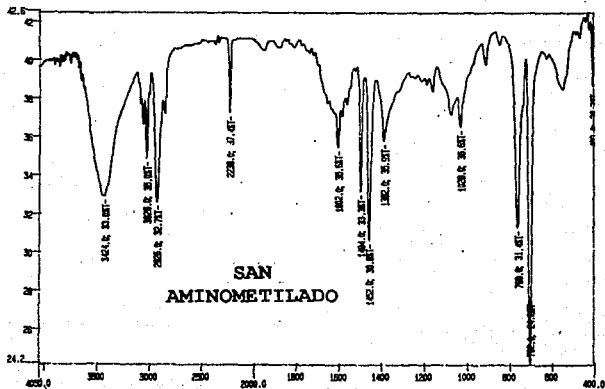
ESPECTROS 15 Y 16.



ESPECTROS 17 Y 18.

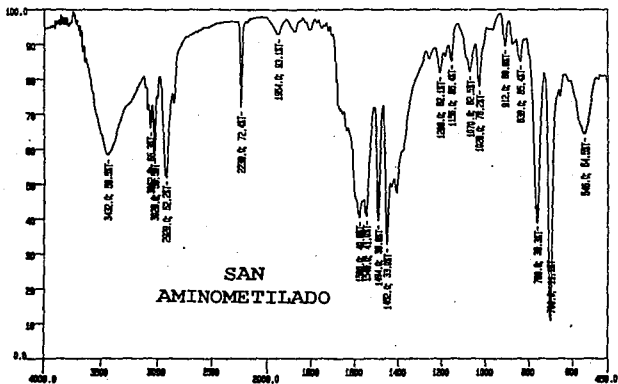


09-1



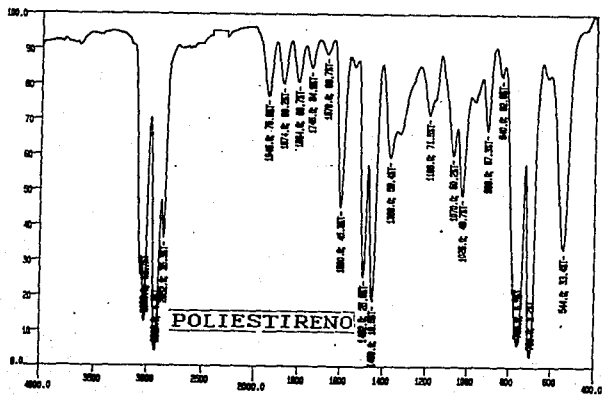
09-1

14



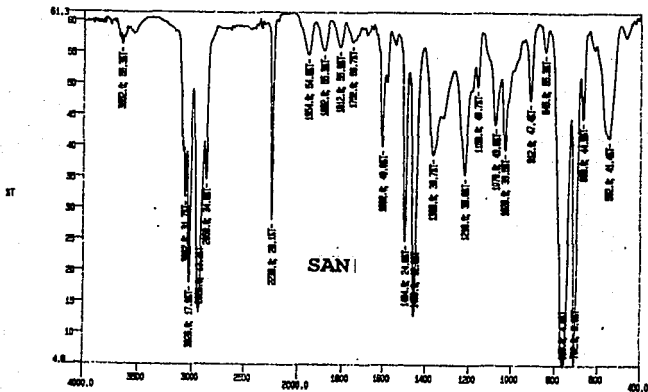
21

15

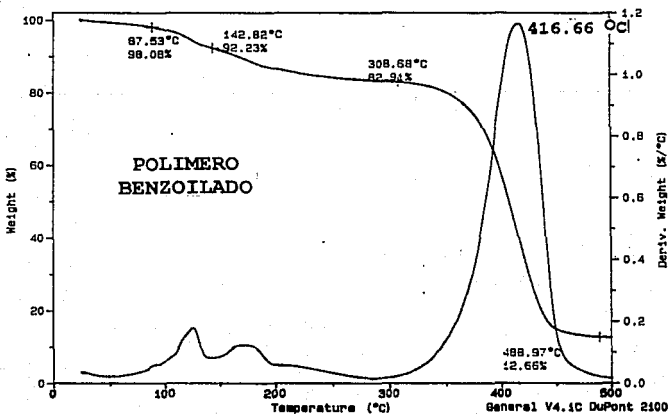


22

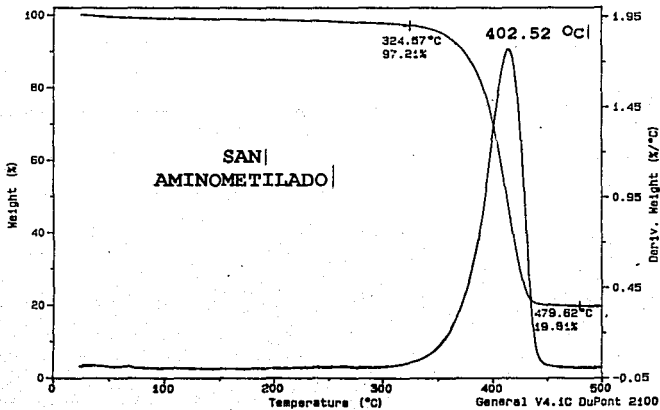
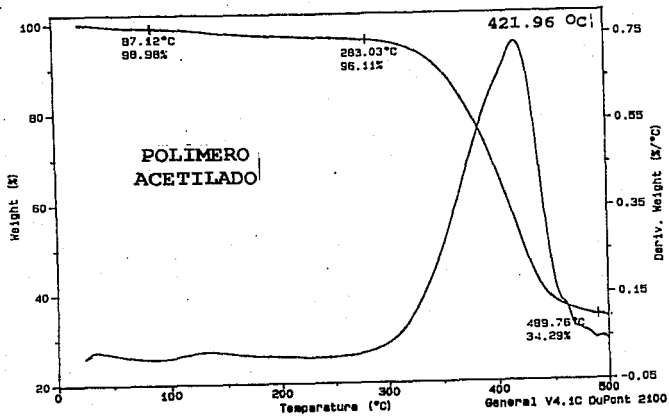
ESPECTROS 21 Y 22.



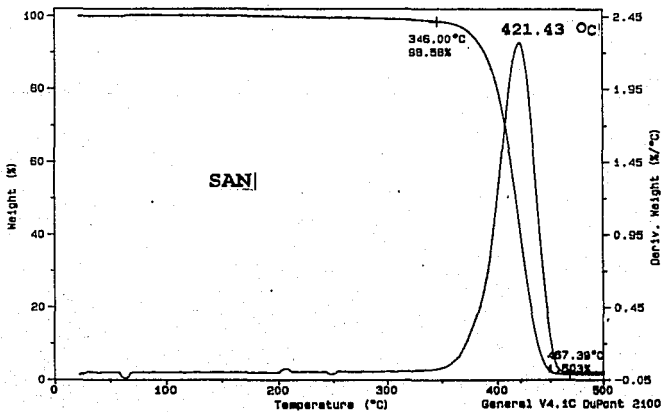
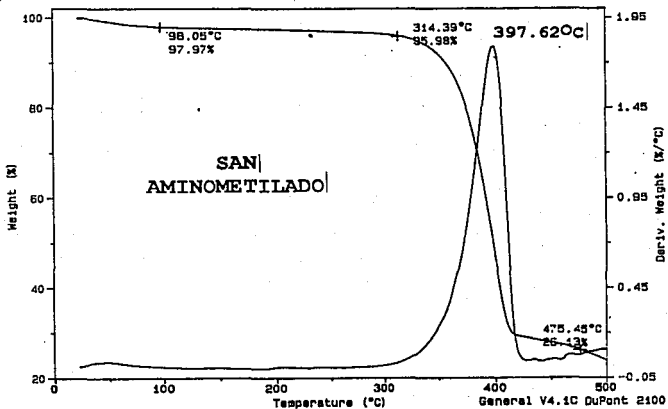
OH-1



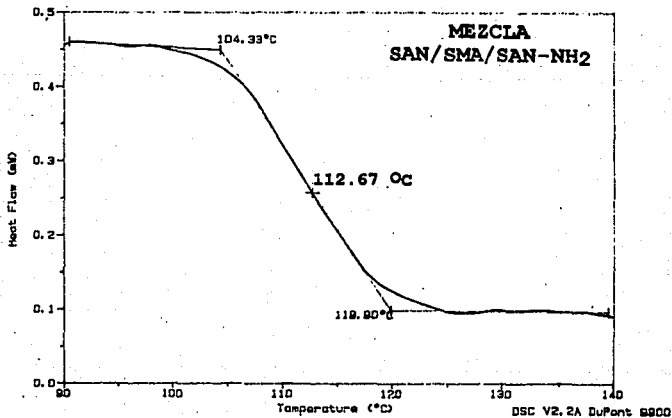
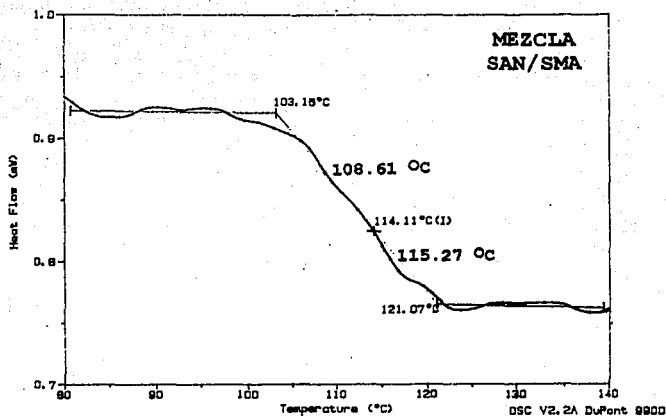
ESPECTRO 23 Y TERMOGRAMA 1.



TERMOGRAMAS 2 Y 3.



TERMOGRAMAS 4 Y 5.



CAPITULO 6.

CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES:

1. Se obtuvieron los siguientes polímeros funcionalizados: benzoil poliestireno, acetil poliestireno, carboxi poliestireno, succinil poliestireno, aminometil poliestireno y el copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo) aminometilado.

2. Se logró la caracterización de los polímeros anteriores por métodos espectroscópicos y se determinó su temperatura de transición vítrea.

3. Se propuso un nuevo método como alternativa para cuantificar la acilación de poliestireno.

4. Se llevó a cabo la cuantificación de todos los polímeros obtenidos.

5. El grado de funcionalización depende principalmente de las condiciones de reacción siendo determinante la homogeneidad de la mezcla.

6. Se analizó el comportamiento de mezclas de poliestireno con aminometil poliestireno y del poliestireno con el copolímero SAN aminometilado mediante su temperatura de transición vítrea y se determinó que son miscibles en todas proporciones.

7. Se estudió al adición de SAN aminometilado a un sistema inmisible del copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo) con el copolímero SMA (estireno-anhidrido maleico) y se comprobó que la adición del polímero aminometilado promueve la compatibilización de la mezcla.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA:

1. Ramos C., "Ingeniería de los materiales plásticos", Ediciones Días de Santos, S.A., Madrid, España, 1988.
2. Vilchis R., "Primera fase del estudio de producción de bencidín bismaleimida para la funcionalización de polímeros.", Tesis, Fac. Química, UNAM, (1993).
3. Propuesta de macroproyecto: "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería Vía Extrusión Reactiva.", CONACYT, septiembre, 1990.
4. Manson J., "Polymer Blends and composites", Ed. Plenum Press, N.Y., 1977.
5. Fox D. W., "Compatibility" Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.3, Ed. J. Wiley and Sons, N.Y., 1982.
6. Aoki Y. Macromolecules, 21, 1277, 1988.
7. Kressler J., Polymer, 29, 686, 1988.
8. Kim J.H., Barlow J.W., J. Polym. Sci., 27, 223-244, (1989).
9. Triacca V., Polymer, 32, 1401, 1991.

10. Levi S. and Carley J., "Plastics extrusion technology handbook", Ed. Industrial Press Inc., 2ª edición, N.Y., 1989.
11. Akelan A., "Functionalized Polymers and their applications", Ed. Chapman and Hall, 1ª edición, London, 1990.
12. Koschwitz J.I., "Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Ed. J. Wiley and Sons, N.Y., 1990.
13. Hayatsu H., J.Am.Chem.Soc., 89, 3880, 1967.
14. Kawana M., Tetrahedron Letters, 4875, 1972.
15. Fréchet J., Nuyens L., Can.J.Chem. 54, 926, (1976).
16. Letsinger R.L., Kornet M.J., J.Am.Chem.Soc., 86, 5163, 1964
17. Blackburn M.J., Brown M.R., J.Chem.Soc., 676, (1969).
18. Wade L.G., "Química Orgánica", Ed. Prentice Hall, 2ª edición, México, D.F., 1993.
19. Giffin D.J., Ing.Eng.Chem., 44, 2686, 1952.
20. Merrifield R.B., J.Am.Chem.Soc., 85, 2149, 1963.

21. Fréchet J.M., J.Org.Chem., 93, 492, 1971.
22. Feinberg R., Tetrahedron, 30, 3209, 1974.
23. Sparrow J., Tetrahedron Letters, 52, 4637, 1975.
24. Fréchet J.M., J.Org.Chem., 44, 1771, 1979.
25. Itsuno S., J.Am.Chem.Soc., 112, 8187, 1990.
26. Weinshenker N., Tetrahedron Letters, 32, 3284, 1972.
27. Ito H., Chemistry Letters, 557, 1975.
28. Mitchell A.R., J.Am.Chem.Soc., 98, 7360, 1976.
29. Gisin B.F., Anal.Chim.Acta, 58, 248, 1972.
30. Vogel A. "Practical Organic Chemistry", 3^a edición, Ed. Logmans, 1961.
31. Gaylord N.G., J. Appl. Polym Sci, 32, (2), 359, 1989.
32. Ramete R.W., "Equilibrio y Análisis Químico", p.201, Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1983.

33. Dean J., "Lange: Manual de Química", Ed. Mc. Graw Hill,
13^a edición, México D.F., 1989. Tomo IV.