



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA.

**“ESTUDIO DEL MECANISMO DE INICIACIÓN DE LA
REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO CON
ANHÍDRIDO MALEICO”.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA

**LAURA JANNET CABALLERO
MARTÍNEZ**



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.

Habr  personas que ocupen un instante de nuestra vida y otras que permanezcan en ella.....sin embargo cada una de ellas nos ayuda a construir nuestra historia.

Porque desde el inicio de mi existencia han estado presentes, por lo que me han enseñado, por lo que han luchado, un infinito agradecimiento a mis padres que son la base de mi historia. Los amo.

A mi hermano por todos los buenos momentos, por las enseñanzas que me ha brindado, espero ser tu apoyo, lucha por lo que quieres no desistas.

A la Dra. Martha Albores por su apoyo y sus consejos.

Al Dr. Alfredo Vázquez y al Dr. Federico del Río por sus consejos para el mejoramiento de este trabajo, por las enseñanzas brindadas.

A Maricela Gutiérrez y Alejandro Solano por su ayuda en la realización de los espectros de UV, IR, esr

A todos y cada uno de los miembros de mi familia con los que he pasado maravillosos momentos, mis abuelitos, mamá g era, t o Miguel Angel, Karlita, Baruc, May, gracias por todo su apoyo.

Es cierto que alguien llega en un momento crucial de tu vida para apoyarte cuando parece que las cosas no pueden ir peor para darte el valor necesario y seguir en pie, por llegar y permanecer en mi vida gracias Lina.

A mis amigas y amigos: Gloria, Fanny, Areli, Jorge, Carmen,  ngel, Ale, Karla, Jann , por todo el apoyo que me han brindado, por los momentos que hemos construido juntos, por los sueños en común.

Por que lo hermoso de la vida es conocer personas que te brinden sus consejos y que te hagan pasar buenos momentos, gracias Jose.

CONTENIDO.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Polimerización a través de radicales libres.....	3
2.2 Caracterización de radicales libres.....	8
2.3 Iniciadores.....	9
2.4 Iniciación fotoquímica.....	12
2.5 Iniciación térmica.....	13
2.6 Iniciación térmica de homopolimerización de estireno.....	13
2.7 Reacción de copolimerización de estireno con anhídrido maleico	15
2.7.1 Usos del copolímero de estireno con anhídrido maleico.....	17
3. HIPOTESIS.....	18
4. OBJETIVOS.....	18
5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	19
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
6.1 Material y equipo.....	40
6.2 Síntesis de TIPNO.....	41
6.2.1 Síntesis de ter-butil benciliden amina.....	41
6.2.2 Síntesis de ter- butil bencilamina.....	41
6.2.3 Síntesis de t- butil fenil nitrona.....	41

6.2.4 Síntesis de 2,2 ,5-trimetil –4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido.....	42
6.3 Medición de la cinética de copolimerización mediante gravimetría.....	42
6.4 Medición de la cinética de copolimerización usando los nitróxidos TIPNO y OH-TEMPO mediante gravimetría.....	43
6.5 Síntesis y aislamiento de oligómeros de estireno con anhídrido maleico.....	44
6.6 Determinación de la funcionalización del copolímero SMA.....	45
6.7 Cinética de aparición de radicales libres durante la polimerización medida por reacción con DPPH.....	45
6.7.1 Polimerización de estireno.....	45
6.7.2 Polimerización de estireno con anhídrido maleico 99:1%.....	46
6.7.3 Estireno anhídrido maleico 99:1 % p/p con OH-TEMPO $4.5 \times 10^{-4} \text{M}$	46
6.7.4 Estireno anhídrido maleico 99:1 % p/p con OH-TEMPO $4.5 \times 10^{-3} \text{M}$	46
6.8 Medición de la desaparición de OH-TEMPO y TIPNO mediante esr.....	46
7. CONCLUSIONES.....	48
8. BIBLIOGRAFÍA.....	49

ABREVIATURAS.

DPPH	1,1-difenil-2-picrilhidrazil.
TIPNO	2, 2,5-trimetil –4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido.
TEMPO	2, 2, 6, 6 –Tetrametil, piperidin-N-oxil
SMA	Copolímero de estireno con anhídrido maleico.
St	Estireno.
AM	Anhídrido maleico.
esr	Resonancia electrónica de espín.
t_{1/2}	Tiempo de vida media.
ppm	Partes por millón.
RMN	Resonancia Magnética nuclear.
IR	Espectroscopía de infrarrojo.
s	Segundos.
nm	Nanómetros.
DMSO-d₆	Dimetil sulfóxido.
°C	Grados Celsius
DMF	Dimetil formamida
THF	Tetrahidrofurano

1. INTRODUCCIÓN.

Muchas investigaciones se han realizado alrededor del mecanismo de iniciación térmica de estireno, las cuales han llevado a tener datos cinéticos definidos acerca de este mecanismo, sin embargo el interés por incorporar grupos funcionales en las cadenas poliméricas ha motivado la investigación del mecanismo de iniciación de la copolimerización de estireno con monómeros aceptores de electrones, pero en este campo hay aún gran controversia por lo que en este trabajo se trata de hacer algunas aportaciones al conocimiento del mecanismo de iniciación de copolimerización de estireno en presencia de anhídrido maleico.

Se realizaron experimentos de gravimetría que produjeron evidencia del incremento de la rapidez de polimerización al aumentar la concentración de anhídrido maleico y experimentos de desaparición de DPPH a tres temperaturas, que mostraron que el DPPH desaparece más rápidamente cuando está presente anhídrido maleico, probablemente porque los radicales libres o donadores de H son producidos más rápidamente.

Se hicieron también experimentos de ESR midiendo la desaparición de nitróxidos (OH-tempo y TIPNO) en las reacciones de polimerización, que demuestran que el nitróxido desaparece más rápidamente cuando la concentración de anhídrido maleico aumenta.

Por otra parte para el caso de la homopolimerización de estireno, para probar el mecanismo de Mayo además de tenerse evidencias cinéticas se ha aislado el oligómero de estireno que contiene el aducto de Diels-Alder, por lo que en este trabajo se realizó la caracterización del oligómero de estireno con anhídrido maleico por la obtención del espectro de RMN ^1H en donde se muestra una señal

doble en 4.21 ppm, la cual puede asignarse al hidrógeno bencílico y alfa al carbonilo en el aducto de Diels- Alder, el cual probablemente inicia la polimerización. Aunque los datos obtenidos no son concluyentes y se requieren otros experimentos, las evidencias obtenidas parecen apoyar la hipótesis de la presencia de un aducto de Diels-Alder entre estireno y anhídrido maleico, semejante al que se obtiene en la autoiniciación de estireno, que se forma más rápidamente ya sea de manera concertada o a través de la formación inicial de un birradical.

2. ANTECEDENTES.

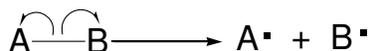
2.1 Polimerización a través de radicales libres.

En general una reacción de polimerización por radicales libres consiste de: (a) iniciación, en donde se generan los radicales libres, la generación de estos primeros radicales puede ser inducida por uno de los numerosos procesos que se mencionan más adelante; (b), propagación, en donde los radicales formados reaccionan con otra molécula; y (c) terminación, en donde los radicales libres desaparecen, usualmente por recombinación con otro radical o por unión de dos radicales.¹

A pesar de que las reacciones por radicales libres son menos comunes que las reacciones polares, las primeras también son de gran importancia en química orgánica y en algunos procesos industriales como la polimerización que es una de sus aplicaciones más importantes.

Las reacciones por radicales libres incluyen el rompimiento y formación simétrica de enlaces.²

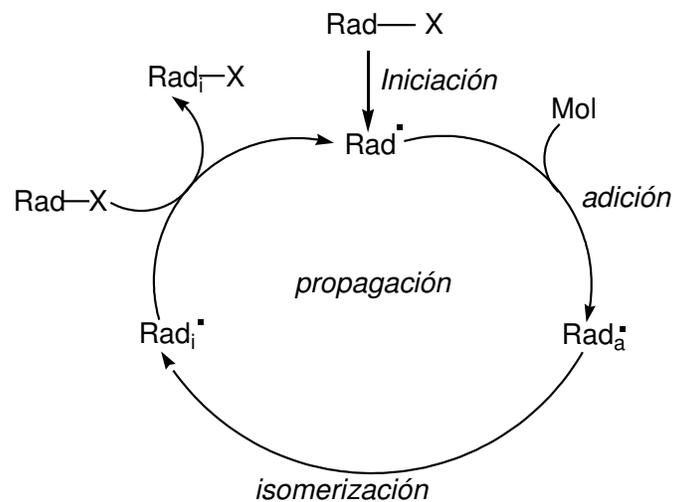
Una reacción por radicales libres se inicia por el rompimiento homolítico de un enlace que da lugar a una o más especies químicas neutras que contienen una cantidad impar de electrones (Esquema 1), es decir tiene un electrón no apareado en uno de sus orbitales.



Esquema 1. Rompimiento homolítico de un enlace.

Estos radicales formados pueden experimentar varios procesos por ejemplo, sustitución, adición, rearrreglo, eliminación o fragmentación.³

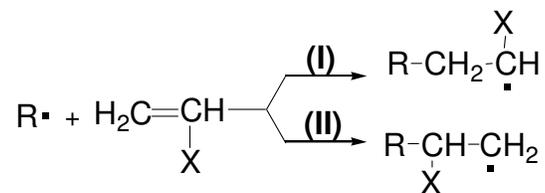
Uno de los aspectos característicos de los radicales libres es su tendencia a producir reacciones en cadena. Como los radicales libres tienen su electrón desapareado éste reacciona con otra molécula que tiene solo electrones apareados, para dar lugar a otro radical libre.⁴



Esquema 2. Representación cíclica de una reacción en cadena por radicales.¹

La generación de radicales para iniciar la polimerización se consume usualmente por la descomposición térmica o fotoquímica de un peróxido, un azocompuesto u otro aditivo labil.⁵

Los radicales libres formados por el sistema iniciador se conocen como radicales libres primarios y deben reaccionar con el monómero para iniciar la polimerización, en donde se involucra el ataque al enlace π de una molécula de monómero, lo cual puede ocurrir por cualquiera de las dos formas que se muestran en el Esquema 3.



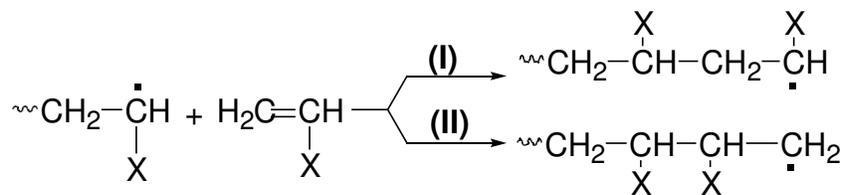
Esquema 3. Posibles formas de reacción de los radicales libres primarios con el monómero.

El ataque del radical libre al monómero se da en el carbono del metileno que está menos impedido estéricamente con lo que se produce un radical libre más estable porque el grupo sustituyente X estabiliza el sitio del radical libre por impedimento estérico. (Los efectos inductivos no son importantes porque el radical libre carece de carga). De esta manera la reacción es regioselectiva de la forma (I) donde la adición es predominante.

No todos los radicales formados por el iniciador son destinados para reaccionar con el monómero. Algunos se pierden en el medio de reacción ya que pueden reaccionar entre ellos o bien formar compuestos más estables que no contribuyen a la iniciación de la polimerización.

Propagación.

Este paso involucra el crecimiento de la cadena polimérica por una rápida adición secuencial de moléculas de monómero al centro activo. El tiempo requerido para la adición de cada monómero es típicamente del orden de milisegundos y pueden tener lugar cientos de adiciones en pocos segundos, siendo dos las posibles formas de propagación que se muestran en el Esquema 4 y al igual que en el paso de iniciación este también es regioselectivo y ocurre predominantemente de la forma (I) porque el ataque ocurre hacia el carbono del metileno menos impedido.

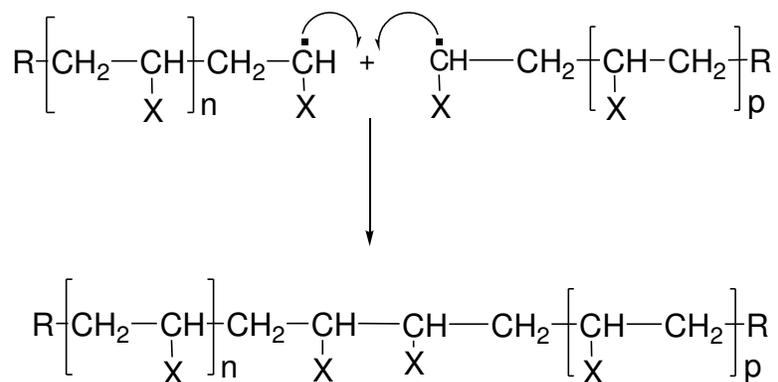


Esquema 4. Posibles formas de propagación en una reacción de polimerización.

Terminación

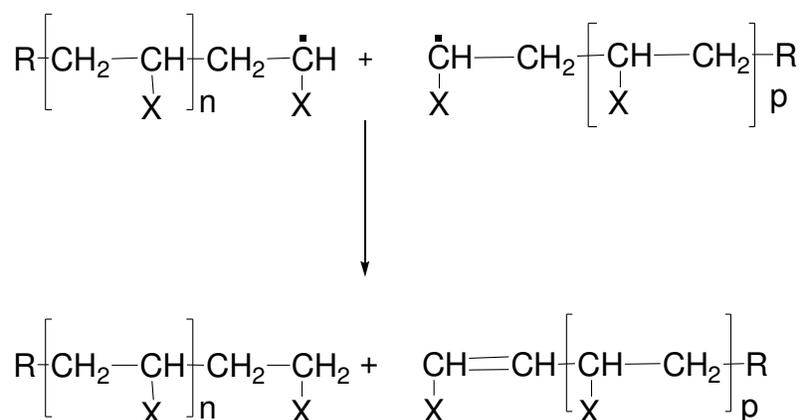
En este paso de la reacción el crecimiento de la cadena polimérica finaliza. La combinación y desproporción son dos pasos comunes en las reacciones de terminación; ambos involucran la reacción entre dos cadenas poliméricas en crecimiento.

a) La combinación involucra el acoplamiento de dos cadenas en crecimiento para formar solo una molécula de polímero:



Esquema 5. Terminación de una reacción de polimerización por combinación.

b) En la desproporción, un átomo de hidrógeno es abstraído de una cadena en crecimiento por otra, dando lugar a la formación de dos moléculas de polímero, una con un grupo saturado al final y la otra con un grupo insaturado al final (Esquema 6).⁶



Esquema 6. Terminación de una reacción de polimerización por desproporción.

Birradicales

Son especies con dos electrones desapareados en diferentes átomos de la misma molécula, estos se generan por la ruptura de enlaces en una molécula cíclica; pueden ser comúnmente intermediarios en reacciones pericíclicas. Su forma normal de reacción es por acoplamiento intramolecular, el cual ocurre antes de que la reacción en cadena pueda iniciar.³

Los birradicales son clasificados normalmente de acuerdo a la localización de los dos sitios radicales. Los 1,1-Biradicales tienen ambos electrones desapareados en el mismo átomo de carbono y son conocidos como carbenos. Los 1,2-Biradicales

son la representación de un estado excitado de un enlace π . Los separados por más átomos se comportan como centros radicales independientes. Los biradicales 1,3 y 1,4 tienen, al igual que los anteriores, dos electrones desapareados con espines paralelos.⁴

2.2 Caracterización de radicales libres.

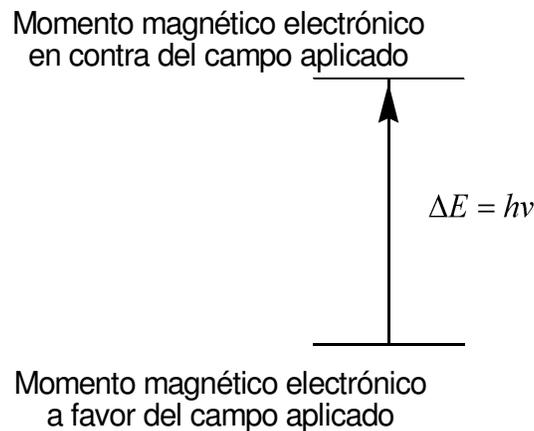
Ya descritos los pasos en los que ocurren las reacciones en cadena que involucran radicales libres, es importante también conocer cómo se pueden identificar los radicales libres.

El único rasgo característico de los radicales libres es el electrón desapareado; el momento magnético de espín de este electrón desapareado hace del radical libre una especie paramagnética. De esta manera, los radicales libres pueden ser atraídos por un campo magnético.

Una técnica aplicable para la observación espectroscópica de radicales libres es la resonancia electrónica de espín, esr (también conocida como resonancia paramagnética electrónica, epr). El método se basa en el mismo principio que la resonancia magnética nuclear pero en este caso se observa un espín electrónico en vez de un espín nuclear. El concepto de espín fue introducido por Uhlenbeck y Goudsmit en 1925 y ellos sugirieron que el electrón tiene un momento magnético (espín) resultando de la rotación de una partícula cargada sobre su eje. El espín de un electrón se caracteriza por los números cuánticos. La mecánica cuántica muestra que el electrón tiene dos estados de espín, correspondientes a las dos orientaciones en el espacio. Los eigenvalores de la proyección en una dirección dada son iguales a $m_s h/2\pi$ donde $m_s = 1/2$, h es la constante de Planck. Cuando $m_s = +1/2$ se dice que el electrón está en el estado de espín α y cuando $m_s = -1/2$ el electrón está en el estado de espín β .¹ El espectrómetro detecta la transición de los estados de energía del electrón desapareado (un espín en presencia de un

campo magnético; porque sólo se detectan electrones desapareados) por lo que esta técnica es específica para radicales libres.

En un campo magnético aplicado, el momento magnético de un electrón desapareado tiene sólo dos estados cuánticos permitidos, los cuales pueden ser alineados a favor o en contra del campo magnético aplicado. Estas dos orientaciones son de diferentes energías y hay absorción cuando la radiación electromagnética se aplica con la energía correcta para promover la transición.



Esquema 7. Absorción en resonancia electrónica de espín donde $E = h\nu = g\beta H$, y g es la constante giromagnética, β es el magnetón de Bohr y H es el campo magnético aplicado.

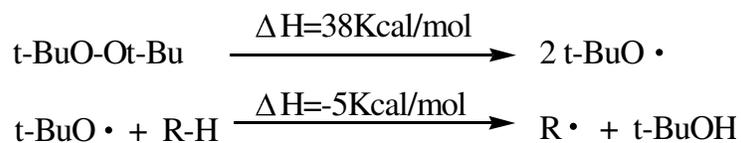
Un espectro de esr consiste típicamente de una sola absorción; el campo magnético de la absorción tiene relación con la constante giromagnética, o el valor de g .

La técnica de esr tiene elevada sensibilidad y se pueden detectar radicales en concentraciones del orden de 5×10^{-7} M. Los radicales pueden observarse en solución si éstos permanecen o si son generados continuamente.

Si el electrón desapareado está muy cerca de un protón o un núcleo magnético, la señal de resonancia en el espectro de ESR se pierde por acoplamiento, similar a lo que ocurre en espectroscopia de resonancia nuclear.^{1,3}

2.3 Iniciadores.

Los iniciadores son sustancias químicas que producen fácilmente radicales libres.¹ Son de diferentes tipos y entre los más importantes están los peróxidos que tienen enlaces O-O con energías de disociación entre 25 y 40 Kcal/mol, los cuales se pueden romper fácilmente térmica o fotoquímicamente. Los radicales oxilo formados sufren una reacción exotérmica de transferencia de hidrógeno.



Esquema 8. Ruptura del enlace O-O y transferencia de hidrógeno para el caso de di-ter-butil hidroperóxido.

Son tres los factores que caracterizan a los peróxidos y éstos pueden utilizarse favorablemente si se tienen los objetivos bien establecidos para su uso.

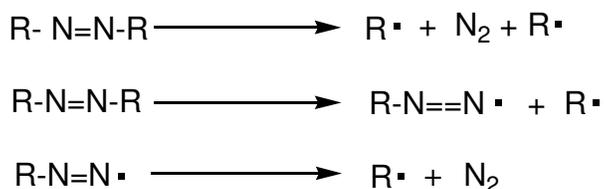
- I. La energía de activación, E_a , la energía de reacción para la ruptura del enlace O-O y la energía de disociación de este enlace.
- II. Constante de velocidad de reacción de primer orden.
- III. El tiempo de vida media.

Tabla 1. Temperatura de disociación y tiempo de vida media de radicales obtenidos de algunos peróxidos.

Nombre	E_a (Kcal/mol)	K (s^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	Radicales obtenidos
Peróxido de benzoilo	30	1.95×10^{-6} 3×10^{-5}	7 1	$PhCO_2 \cdot$, $Ph \cdot$
ter-butilperoxibenzoato	34	1×10^{-4}	1	$PhCO_2 \cdot$, $Ph \cdot$ $MeCO_2 \cdot$, $Me \cdot$
ter-butilhidroperóxido	43	1×10^{-5}	5	$t-BuO \cdot$, $HO \cdot$, $t-BuOO \cdot$, $Me \cdot$

El intervalo de temperatura en el cual pueden ser usados los iniciadores en síntesis es limitado y depende de la estructura del peróxido, esto es porque a la temperatura ideal, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) es de unas pocas horas. La rapidez de formación de radicales puede también ser lenta a bajas temperaturas. Todos los peróxidos son potencialmente peligrosos en mayor o menor grado dependiendo de su estructura y pueden producir una explosión, por lo que deben manejarse con mucha precaución.

Otro tipo de iniciadores usados son los azocompuestos que pueden presentar una reacción concertada, en donde dos enlaces C-N pueden romperse simultáneamente, o bien la ruptura de un enlace C-N para producir el primer radical y después el segundo (Esquema 9).¹



Esquema 9. Posibles formas de ruptura de enlaces en un azocompuesto.

La energía de activación para la descomposición de los compuestos azo es baja y depende en gran medida de la naturaleza de los radicales formados. Por ejemplo el azobisisobutilonitrilo (AIBN) es muy usado como iniciador, tiene una temperatura de descomposición moderada con un $t_{1/2}$ de 5 h a 70 °C el cual se reduce a 1 hora a 85 °C y su descomposición puede iniciarse fotoquímicamente (Esquema 10).¹



Esquema 10. Descomposición de AIBN donde R= C (CN) Me₂

2.4 Iniciación fotoquímica.

Es un método muy usado para obtener radicales mediante irradiación con luz o partículas aceleradas; la energía transferida a la molécula por la interacción debe ser del orden de la energía de disociación de enlace o mayor para lograr la ruptura del enlace.

La energía de la luz absorbida por una molécula puede ocasionar, entre otros procesos, la ruptura homolítica de un enlace. Esta energía está relacionada con la longitud de onda (λ) de la luz como se muestra en la siguiente ecuación, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ó} \quad E = \frac{28600}{\lambda} (nm)$$

En teoría, la absorción completa de un cuanto a 270nm es equivalente a 106 Kcal/mol lo cual es suficiente para romper la mayoría de los enlaces en química orgánica. En la práctica, no toda la energía absorbida se utiliza en la ruptura del enlace.

La fotólisis puede llevarse a cabo para dar lugar a rupturas homolíticas, las cuales por termólisis requerirían altas temperaturas.¹

La polimerización fotoquímica ocurre cuando los radicales son producidos por irradiación de luz ultravioleta o visible en un sistema de reacción. En general, la absorción de luz resulta en la producción de radicales por alguno de los siguientes métodos:

1. Algunos compuestos en el sistema experimentan excitación por la energía absorbida y posteriormente estos compuestos se descomponen para dar lugar a radicales libres.
2. Algunos compuestos experimentan excitación y las especies excitadas interactúan con un segundo compuesto (por transferencia de energía o por reacciones redox) para formar radicales.⁵

2.5 Iniciación térmica.

Con un aumento en la temperatura hay incremento de la energía vibracional de una molécula. A altas temperaturas (800- 1000 °C) todos los enlaces de un compuesto orgánico pueden romperse. Para la obtención de radicales a temperaturas por debajo de los 150°C se requiere que los enlaces sean débiles, con energías del orden de 30-40 Kcal/mol.¹

2.6 Iniciación térmica de la homopolimerización de estireno.

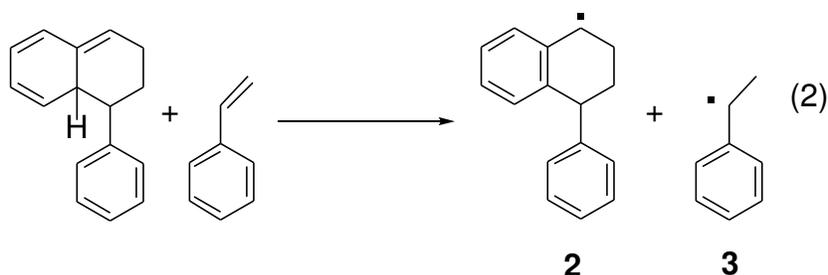
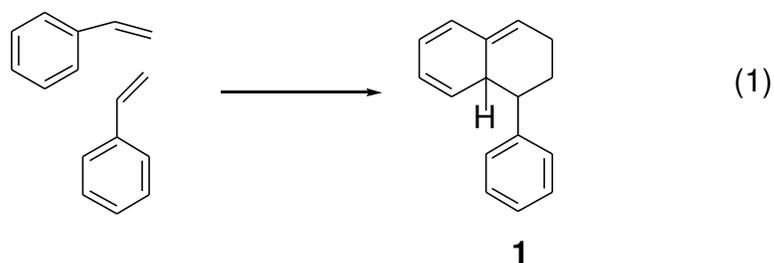
La polimerización involucra la unión de pequeñas moléculas de monómeros para formar una larga cadena polimérica, también conocida como macromolécula. En general la polimerización puede ser descrita como se muestra en el Esquema 11:



Esquema 11. Formación de una cadena polimérica a partir de un monómero donde M representa una molécula de monómero y x una unidad de monómero en la cadena polimérica.⁶

El mecanismo de polimerización térmica de estireno es un proceso particularmente fascinante. El estireno es una molécula inusualmente estable (tiene solamente hidrógenos vinílicos y aromáticos) que inicia su propia polimerización con una velocidad bien definida y reproducible (la velocidad es cerca de 1%/hr a 90°C). Se ha comprobado que la autoiniciación de poliestireno no se debe a la presencia de impurezas.⁷

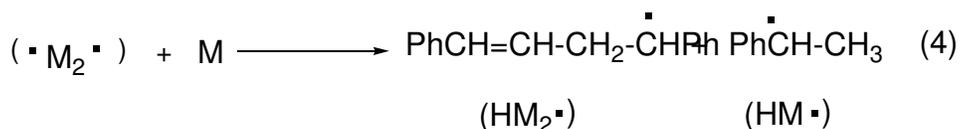
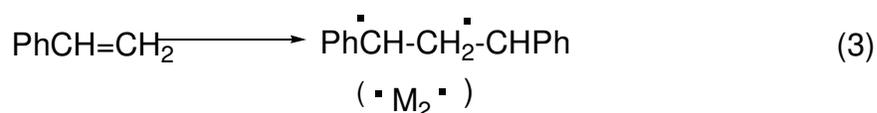
El procedimiento más extensamente aceptado para la generación espontánea de radicales en la autopolimerización de estireno fue propuesto por Frank Mayo en 1961 como se describe en el Esquema 12.



Esquema 12. Mecanismo de autopolimerización térmica de estireno en donde hay formación del aducto de Diels-Alder.

Muchas revisiones del área establecen claramente que el mecanismo es el más consistente de acuerdo a toda la información obtenida ya que existen evidencias para la formación del dímero de Diels-Alder, pero esta reacción con estireno (Esquema 12, ecuación 2) y la identificación de los radicales que inician la polimerización siguen siendo especulativas y controversiales.⁸

Por otra parte la transferencia de un átomo de hidrógeno a un átomo de carbono fue propuesto por Flory en 1937 también para explicar la polimerización térmica de estireno. Flory sugirió la formación de biradicales vía la ecuación 3 del esquema 13, que se convierten a monoradicales por reacciones de transferencia como se muestra en el mismo esquema, ecuación 4, a partir de la propuesta anterior Hammond, Kopecky y el grupo de Pryor han usado efectos isotópicos para establecer la reacción 4 como el proceso predominante en donde se transforman los biradicales a monoradicales.⁷



Esquema 13. Mecanismo de iniciación de polimerización de estireno propuesto por Flory

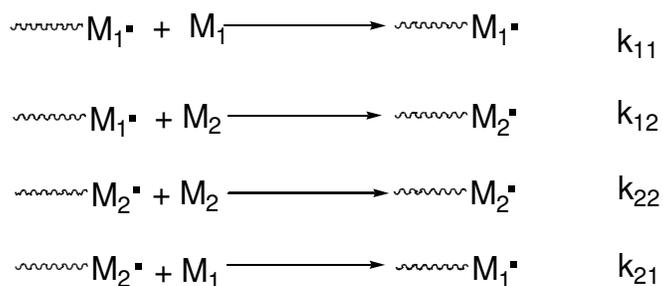
2.7 Reacción de copolimerización de estireno con anhídrido maleico.

La Copolimerización por radicales de varios tipos de monómeros del tipo aceptor-donador y la síntesis de nuevos polímeros funcionales con estructura y propiedades específicas han atraído considerable interés.⁹

La polimerización de una mezcla de dos o más monómeros genera macromoléculas que contienen unidades de estos monómeros, estas macromoléculas se llaman copolímeros y no siempre pueden obtenerse por procesos iónicos.

Las propiedades físicas de los copolímeros son diferentes que las de los homopolímeros y a las de los correspondientes monómeros y he aquí su gran interés comercial. Además los alquenos 1,2, disustituidos no pueden polimerizar solos; sin embargo, copolimerizan con facilidad en presencia de un monómero aceptor de electrones. De esta manera, el doble enlace del anhídrido maleico (2,5 furandiona o anhídrido cis butenodioíco) y su grupo anhídrido que dan a este monómero la capacidad de participar en polimerización del tipo adición y de condensación) copolimeriza con estireno.¹

Para muchos pares de monómeros la composición y la secuencia de distribución de los monómeros en el copolímero producido puede controlarse si se asume que la constante de velocidad para un paso de propagación en particular depende sólo de la naturaleza de la unidad del monómero terminal, del radical atacante y de la naturaleza química de del monómero que está siendo atacado.¹⁰



Esquema 14. Reacción de Copolimerización en donde una cadena polimérica puede unirse a cualquiera de los monómeros existentes.

Un sistema típico es en el que uno de los monómeros es un donador como estireno, butadieno e isopropeno y el otro es un aceptor como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo o metil vinil cetona. La iniciación de la copolimerización puede ser espontánea (especialmente a altas temperaturas) o se puede inducir mediante la descomposición térmica o fotoquímica de un peroxido o azocompuesto.

Para el caso de la copolimerización, es interesante distinguir los complejos de transferencia de carga (CTC) de sistemas del tipo donador-aceptor, debido a su función específica como intermediarios en la formación de macromoléculas funcionales.

El mecanismo de estudio de la formación de CTC y su influencia en las etapas de copolimerización por radicales libres y terpolimerización es de gran importancia para enfrentar el problema del control de la cadena en crecimiento, así como para planear la estructura del copolímero, la velocidad de reacción y el grado de formación de este.

Los monómeros que pueden formar CTC's con diferentes tipos de monómeros funcionales sustituidos del tipo donador de electrones son los etilenos 1,2 sustituidos con atractores de electrones, incluyendo ácido maleico y sus derivados.

8

2.7.1 Usos del copolímero de estireno con anhídrido maleico.

El copolímero estireno anhídrido maleico mejor conocido como SMA (styrene maleic anhydride) es un compuesto termoplástico que por efecto de la temperatura se vuelve viscoso o fluido, esta propiedad se aprovecha colocando el fluido en moldes para que adquieran diversas formas al enfriarse.

Los usos más comunes que se le da a este tipo de copolímero son: la fabricación de algunas partes interiores de automóviles, en instrumentos de cocina y en piezas para máquinas eléctricas.

En la práctica, la mayoría de los copolímeros contiene del 5-20 por ciento de anhídrido maleico, dependiendo de la aplicación, algunos también contienen pequeñas cantidades de butadieno como comonomero.¹¹

Los copolímeros de anhídrido maleico son ampliamente usados en dispersantes, floculantes, sustancias con aplicación biomédica o biomateriales, dependiendo del tipo de comonomero que se elija y del carácter hidrofílico o hidrofóbico de éste.¹²

3. HIPÓTESIS.

Si el mecanismo de la reacción de copolimerización de estireno con anhídrido maleico es análogo al de la homopolimerización de estireno propuesta por Mayo, también habrá formación del aducto de Diels –Alder entre el monómero de estireno y el monómero de anhídrido maleico. La formación del iniciador de la reacción de copolimerización se verá favorecida por la abstracción del hidrógeno bencílico y α al carbonilo del aducto para la aromatización de este por OH-tempo y/o TIPNO .

4. OBJETIVOS

Objetivo general

Contribuir al conocimiento del mecanismo de iniciación de la copolimerización de estireno con anhídrido maleico.

Objetivos particulares

- Realizar reacciones a diferentes temperaturas (80°C, 100°C, 120°C) de polimerización (estireno) y copolimerización comparativas (con y sin nitróxido) utilizando DPPH, para estudiar la formación de radicales libres en cada una de ellas.
- Realizar la reacción de copolimerización de estireno con anhídrido maleico y medir mediante ESR la desaparición de las señales de OH-tempo y TIPNO con respecto al tiempo.

- Sintetizar oligómeros de estireno con cantidades variables de anhídrido maleico para evaluar la presencia del hidrógeno bencílico y α al carbonilo, presente en el aducto de Diels-Alder.
- Caracterizar los oligómeros obtenidos, determinar su funcionalización.

5. DICUSIÓN Y RESULTADOS.

La importancia del copolímero estireno anhídrido maleico como medio de incorporar grupos polares a sustratos poliméricos como poliestireno y polipropileno ha motivado el estudio de la copolimerización de estireno y anhídrido maleico en forma controlada usando nitróxidos como mediadores de la polimerización.¹³

La copolimerización de estos dos monómeros se ha estudiado ampliamente. Se ha demostrado que la mezcla polimeriza térmicamente, sin el uso de iniciadores, a temperaturas relativamente bajas (80 °C), de la misma manera que otros pares de monómeros que tienen la característica donador –aceptor de electrones.⁹

Estudios preliminares de la polimerización de estireno con anhídrido maleico, en ausencia de iniciadores realizados por el grupo del Dr. Saldívar¹³ muestran que, en presencia de anhídrido maleico, disminuye notablemente el periodo de inducción en la autopolimerización de estireno y que la presencia de nitróxidos como controladores de la polimerización también produce una disminución en el periodo de inducción.

El entendimiento del mecanismo de iniciación de la reacción que produce la aceleración es importante, porque se puede llevar a cabo comercialmente esta funcionalización.

Para contribuir al esclarecimiento de los mecanismos que controlan este proceso, en este trabajo se realizaron experimentos para conocer la influencia de diferentes concentraciones de anhídrido maleico en la autopolimerización de estireno, se calentó estireno recientemente destilado con diferentes proporciones de anhídrido maleico las reacciones se realizaron sin utilizar disolvente, sólo los monómeros y a 80°C.

Los resultados que se obtuvieron se presentan en la Figura 1 en donde puede observarse que la iniciación es bastante lenta a esta temperatura y que a mayor proporción de anhídrido maleico, el porcentaje de conversión es mayor. Comparando la reacción de polimerización de estireno, donde se alcanza solo el 0.7% de conversión en 110 minutos y la polimerización de estireno con 2.5% p/p de anhídrido maleico que llega a 3.4%, se concluye que en presencia de anhídrido maleico se favorece la reacción.⁹

Gravimetría

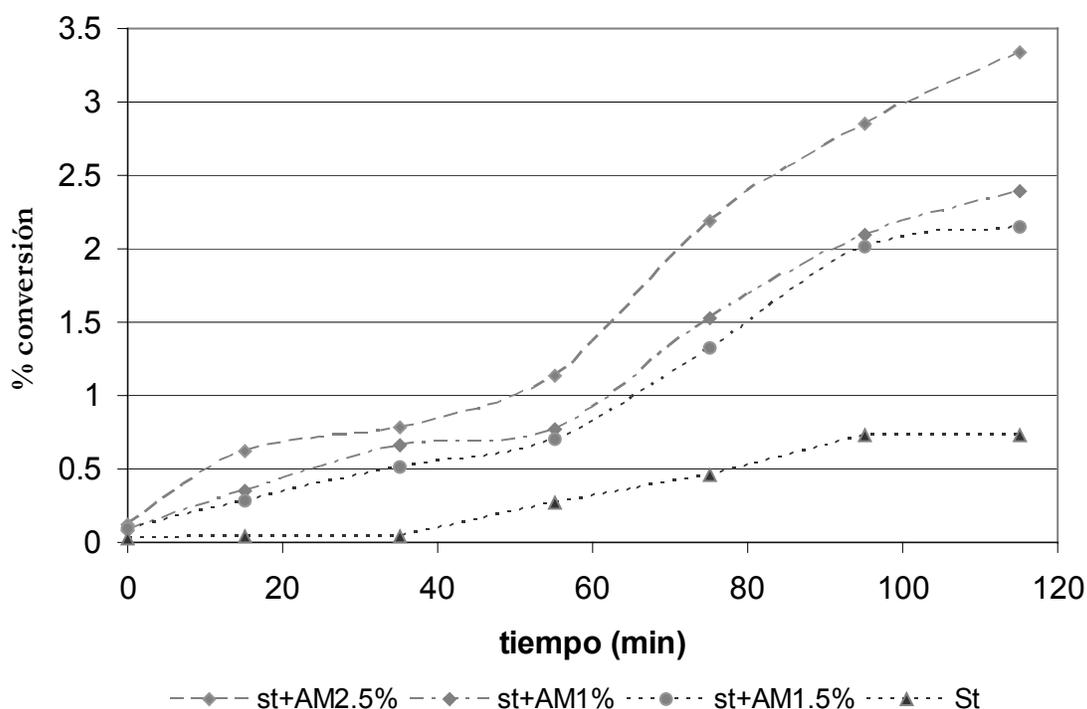
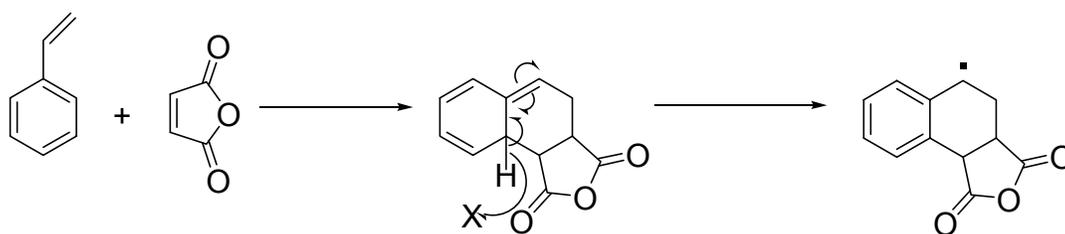


Figura 1. Porcentaje de conversión con respecto al tiempo de reacciones de polimerización de estireno en diferentes proporciones de anhídrido maleico.

Hay dos principales propuestas para explicar esto: El grupo de Hall y Padias¹⁸ ha propuesto que se forma un birradical iniciante, otros grupos proponen la generación de radicales libres iniciantes de estireno con anhídrido maleico de manera análoga al mecanismo propuesto para la polimerización de estireno en la que hay formación de un aducto de Diels-Alder.⁸

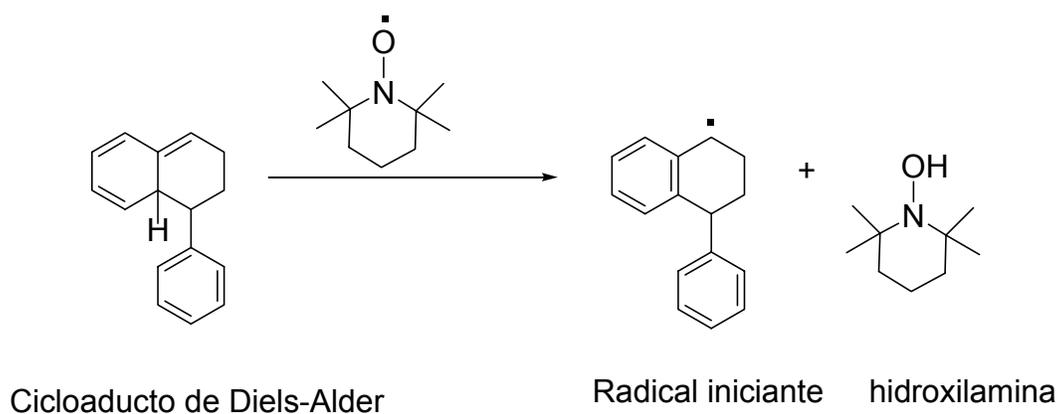
El Aducto de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y el estireno que se muestra en el Esquema 14 podría formarse más fácilmente que el del estireno, esto explicaría que la reacción empiece más rápidamente.



X= St, AM ó nitróxido

Esquema 15. Formación del aducto de Diels Alder entre el anhídrido maleico y estireno, que da lugar a radicales que inician las cadenas poliméricas.

Por otro lado, en estudios de autopolimerización térmica de estireno se ha encontrado que la presencia de nitróxidos disminuye el periodo de inducción (etapa en la que no hay polimerización), se ha propuesto que ésto se debe a que el nitróxido abstrae el hidrógeno del cicloaducto de Diels-Alder para dar lugar a los radicales que inician las cadenas poliméricas y a la correspondiente hidroxilamina como se muestra en el Esquema 16.¹⁷



Esquema 16. Formación de radicales iniciantes por la abstracción del hidrógeno del dímero, por Tempo.

Experimentos de esr.

En la autoiniciación de la reacción de estireno con anhídrido maleico en presencia de nitróxidos, la abstracción del hidrógeno del aducto de Diels-Alder para dar lugar a uno de los radicales iniciantes ocurriría más rápidamente al abstraer el hidrógeno con el nitróxido (Esquema 16) esto daría lugar a la hidroxilamina correspondiente y el radical iniciante. Para investigar lo anterior se usó la técnica de resonancia de espín electrónico (esr). Los nitróxidos utilizados fueron OH-tempo y TIPNO (Figura 2).

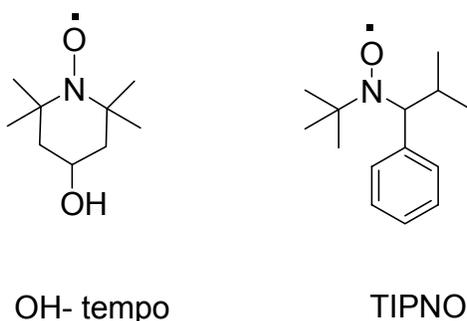


Figura 2. Estructuras moleculares de los dos nitróxidos utilizados en la técnica de esr.

En la resonancia de espín electrónico se acostumbra graficar la primera derivada de la curva de absorción.

Los desplazamientos químicos en RMN corresponden al factor “g” en esr, pero este factor cambia poco de un radical a otro. El término “desacoplamiento” en RMN corresponde al “acoplamiento hiperfino” en esr, que describe la interacción del electrón no compartido con los núcleos magnéticos vecinos, los nitróxidos tienen un espectro muy similar ya que se acoplan de igual manera al núcleo de nitrógeno.

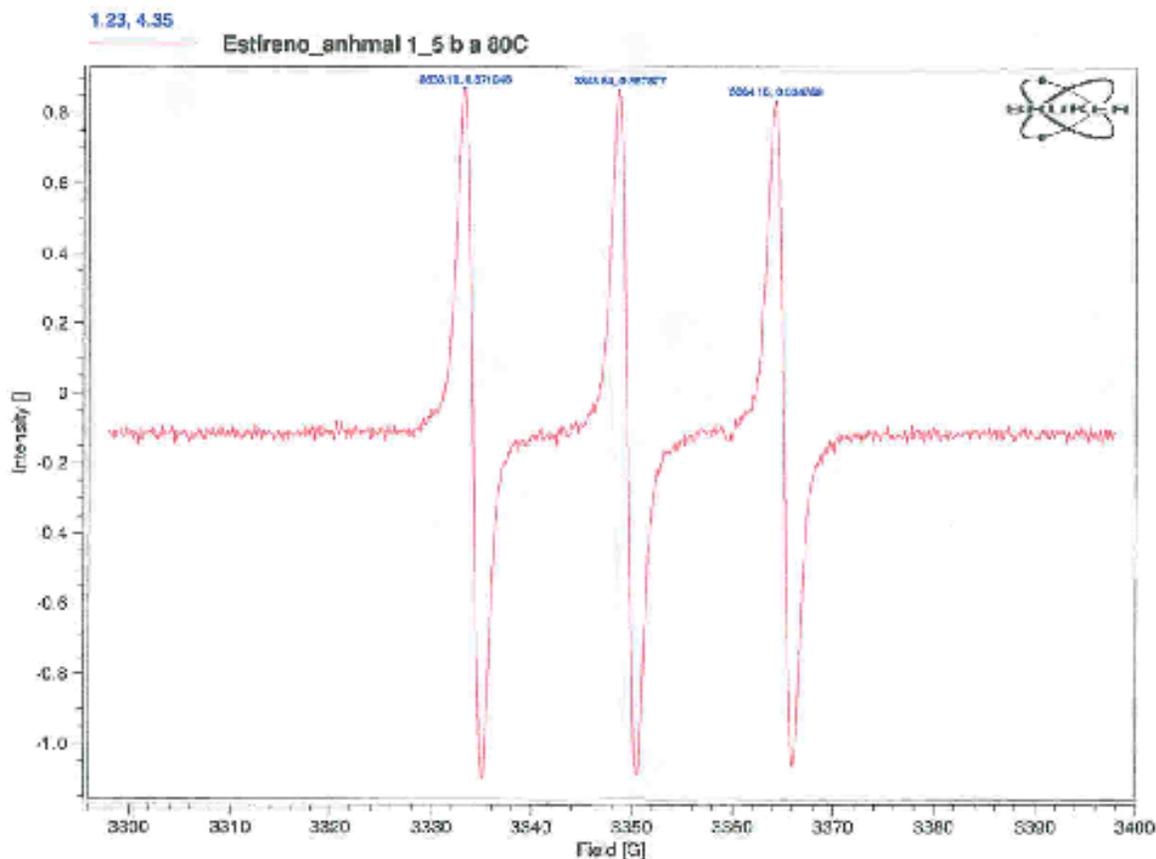


Figura 3. Espectro obtenido mediante esr del nitróxido OH-tempo (4.5×10^{-6} M) en estireno.

Al realizar los espectros de los dos nitróxidos se fijó el campo magnético de la absorción, lo anterior permitió determinar la disminución de la señal del nitróxido en las reacciones de polimerización de estireno con diferentes proporciones de anhídrido maleico.

Se realizó la reacción adicionando TIPNO (4.5×10^{-6} M) u OH-tempo (4.5×10^{-6} M) a estireno o a una solución de anhídrido maleico (0.095M o 0.195M, en estireno). En la reacción de polimerización se determinó la disminución de la señal del nitróxido. Para el primer caso, en donde se colocó estireno sin anhídrido maleico, se observa la desaparición de la señal del nitróxido a los 43.3 minutos (2600s) aproximadamente (ver Figura 4). Posteriormente para corroborar que ya no había

nitróxido presente en el medio de reacción se realizó un barrido por el campo magnético (3320-3370) y no se encontró ninguna señal después de ese tiempo.

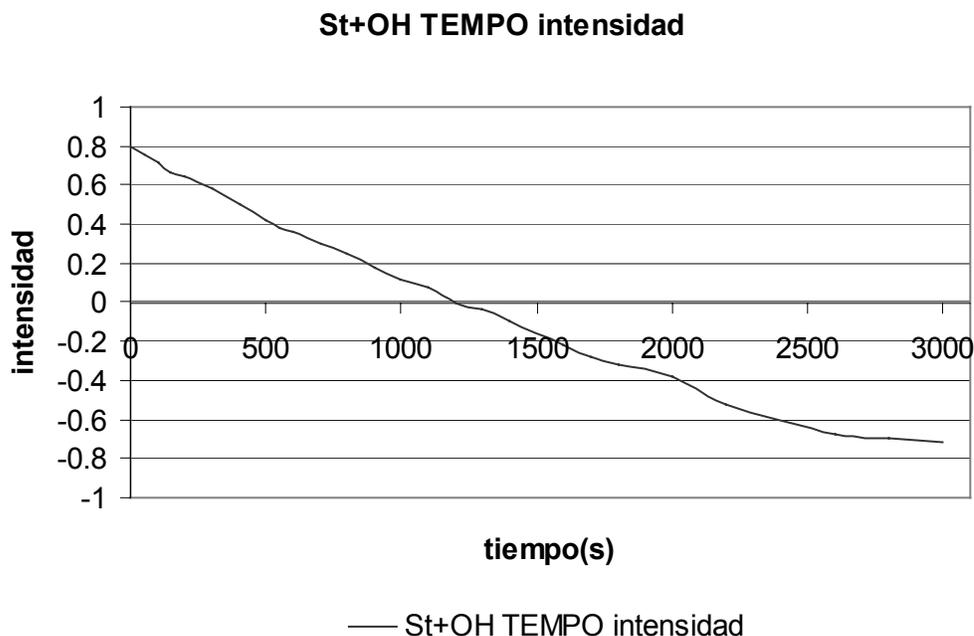


Figura 4. Disminución de la señal de OH-tempo presente en la reacción de polimerización de estireno sin anhídrido maleico.

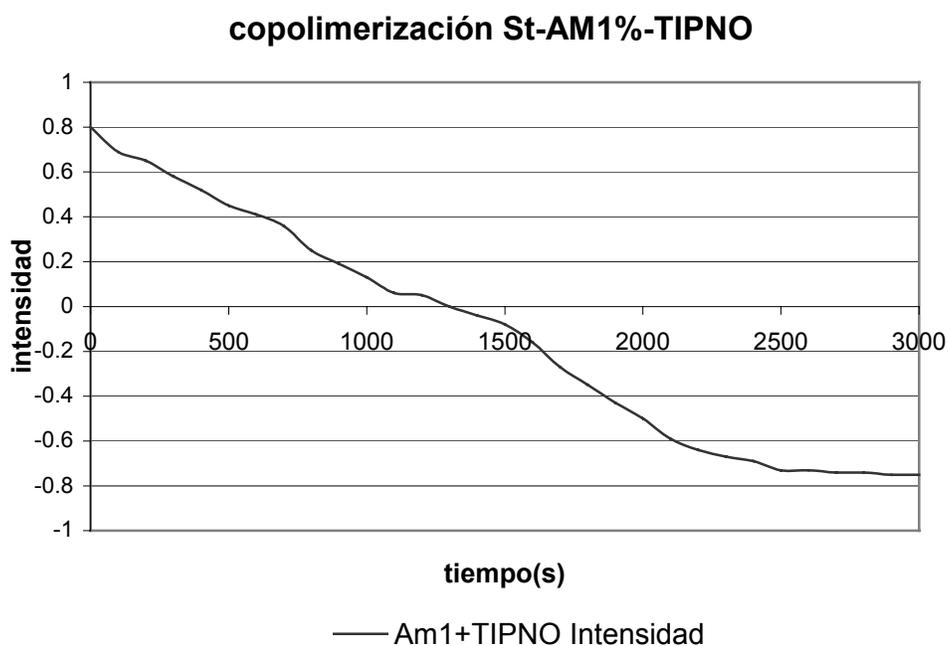


Figura 5. Disminución de la señal de TIPNO (4.5×10^{-6} M) en la polimerización de estireno con anhídrido maleico al 1% p/p con respecto al estireno a 80°C.

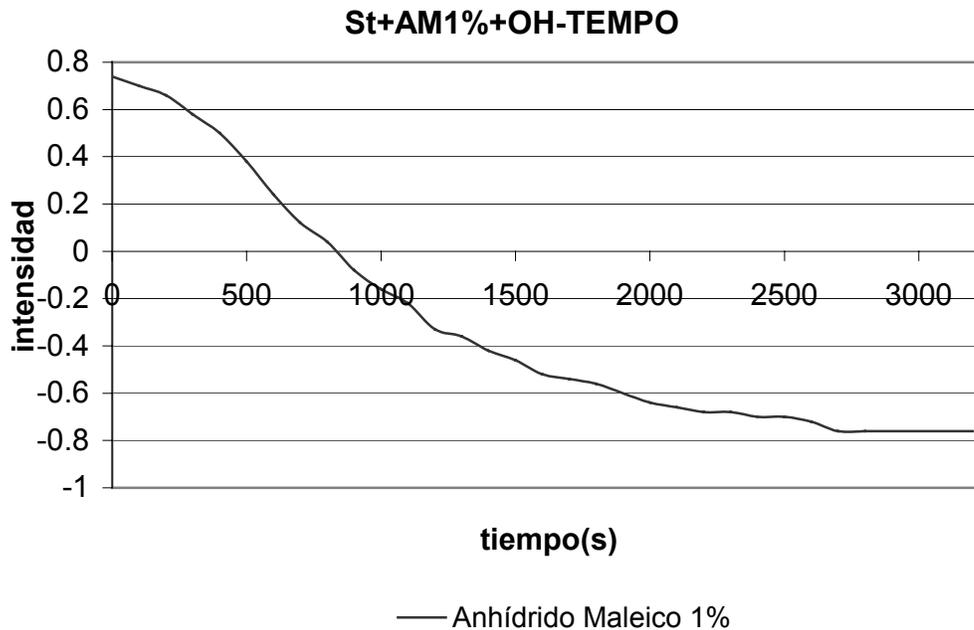


Figura 6.Disminución de la señal de OH-tempo ($4.5 \times 10^{-6} \text{M}$) en la reacción de polimerización de estireno con anhídrido maleico a 80°C .

Como puede verse en las Figura 4, 5 y 6 cuando no hay anhídrido maleico y cuando en la solución hay 1 % p/p de anhídrido maleico la desaparición de la señal de los nitroxidos ocurre aproximadamente a los 40 minutos (2400 s).

Conforme se aumenta la proporción de anhídrido maleico, se tiene que la desaparición de la señal de los nitroxidos se lleva a cabo en menos tiempo como se ve en la Figura 7.

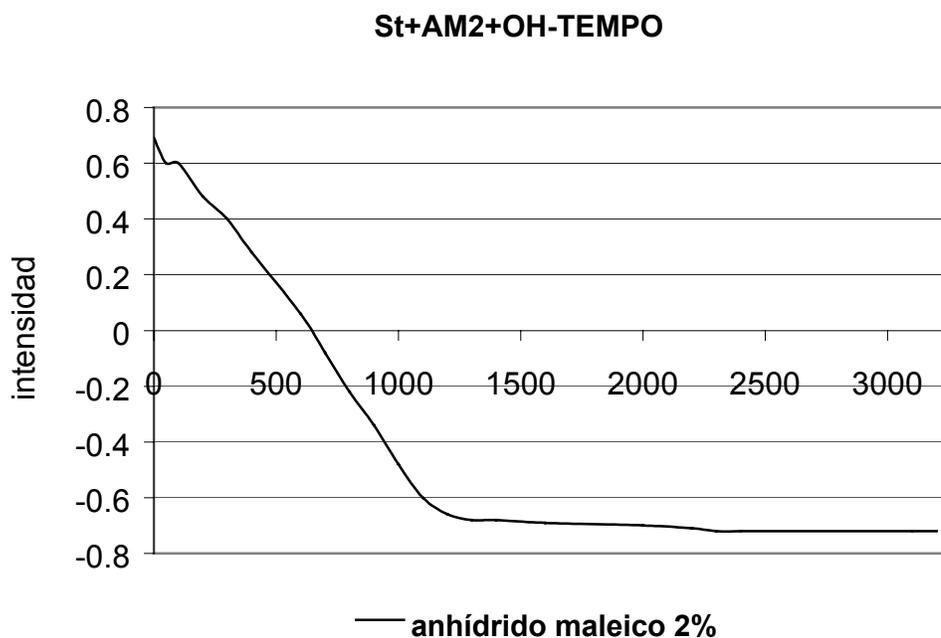
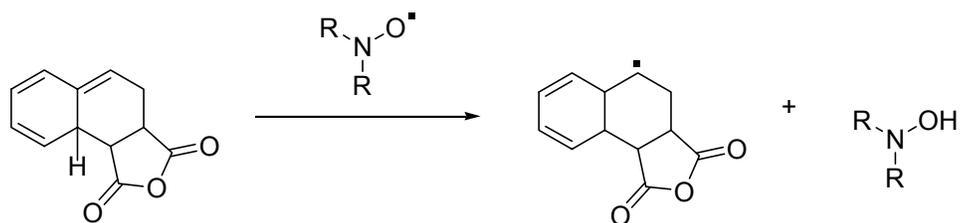


Figura 7. Desaparición de OH-tempo presente en la reacción de polimerización de estireno con anhídrido maleico.

La desaparición del nitróxido puede deberse a que éste abstrae un hidrógeno del dímero de Diels-Alder (ver esquema 17) formado entre el estireno y el anhídrido maleico para dar lugar a uno de los radicales iniciantes y a la hidroxilamina correspondiente, aunque también puede transferir un electrón a otros radicales libres presentes en la mezcla de reacción, como el birradical que propone el grupo de Hall. En cualquiera de los dos casos la reacción sería más rápida en presencia de mayor cantidad de anhídrido maleico.



Esquema 17. Abstracción del hidrógeno del aducto de Diels-Alder de estireno con anhídrido maleico por un nitróxido para dar lugar a los radicales iniciantes de la polimerización.

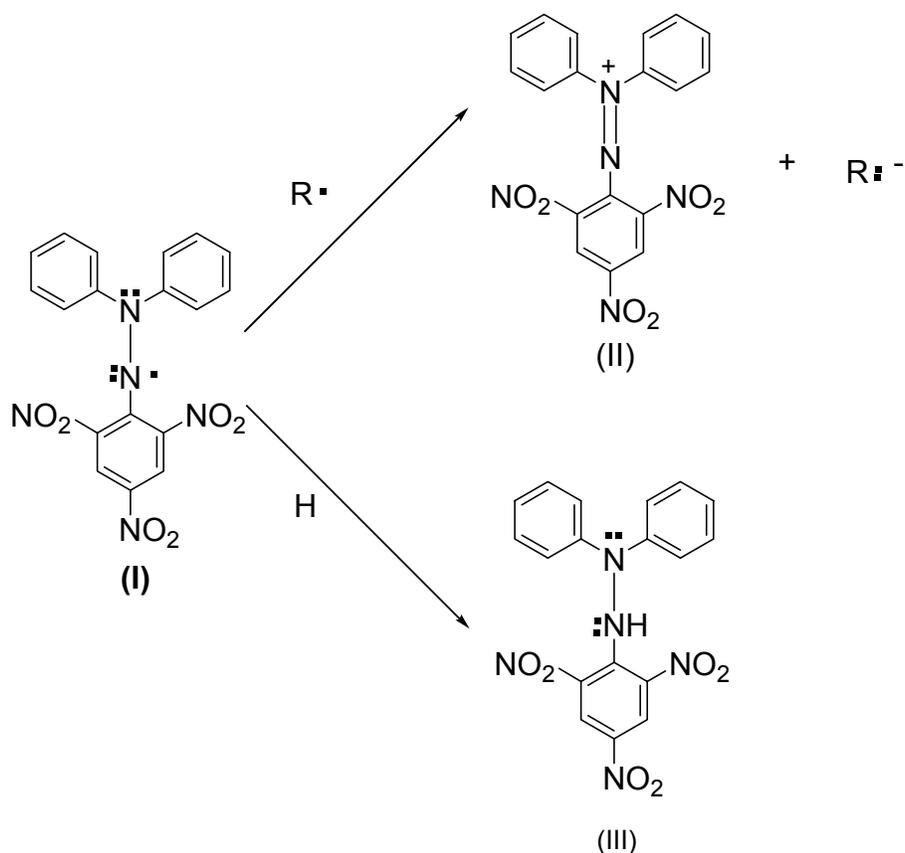
Por otro lado, se sabe que los nitroxidos también se han usado como controladores de polimerización ya que con ellos se forman lo que se conoce como cadenas “durmientes”, que es la unión del nitroxido con las cadenas poliméricas en crecimiento, lo anterior es muy útil en polimerización ya que se obtienen cadenas poliméricas con peso molecular controlado y con baja polidispersidad, sin embargo la formación de las cadenas “durmientes” disminuye la velocidad de formación de las cadenas poliméricas. En este caso, la cantidad de nitroxido permanece constante durante la polimerización, ya que la reacción que se muestra a continuación es reversible (Esquema 18). Los experimentos realizados muestran que el nitroxido desaparece por completo; ésto es indicación de que a estas concentraciones el nitroxido actúa como atrapador de radicales o como abstractor de hidrógeno.



Esquema19.Reacción reversible entre el nitroxido y la cadena polimérica.

Experimentos usando DPPH

Otra manera de detectar la formación de radicales libres es utilizando DPPH que es un radical libre estable que absorbe a 527 nm y en presencia de donadores de H ocurre la reacción de oxidación o de transferencia electrónica como se muestra en el Esquema 20 en donde la especie (II) y (III) ya no absorben a esta longitud de onda, por lo que se utilizó el fundamento anterior para investigar la formación de radicales libres, mediante la desaparición de DPPH.



Esquema 20. Reacción del DPPH que absorbe a 527 nm y en presencia de radicales libres da lugar a la segunda especie, la cual ya no absorbe. Por abstracción de un hidrógeno da el compuesto reducido (III) que tampoco absorbe.

Como se observa en la Figura 1 en donde se ha variado la proporción de anhídrido maleico (gravimetría), a 80°C en presencia de anhídrido maleico la reacción de polimerización de estireno se lleva a cabo más rápidamente que la de estireno. Las figuras 5, 6, 7 muestran que los nitroxidos desaparecen más rápido en presencia de mayor cantidad de anhídrido maleico lo que indica que la generación de radicales libres es más rápida. En la reacción que presenta el DPPH en presencia de radicales libres o donadores de hidrógeno, éste desaparece rápidamente para dar lugar a la especie (II) y/o (III). En la práctica es posible observar la transferencia electrónica o la abstracción del hidrógeno mediante un cambio de color ya que inicialmente la disolución de DPPH en estireno es de color morado y al final se observa un tono amarillo.

La cinética de las reacciones de polimerización de estireno, estireno con AM 1% p/p y estireno con AM 1 % p/p y OH-tempo a 80°C se muestran en la Figura 8, en donde se observa que la disminución de la concentración de DPPH se lleva a cabo más rápidamente para la polimerización en presencia de anhídrido maleico, que para estireno sólo; ésto muestra la aparición más rápida de radicales libres en presencia de anhídrido maleico que en estireno sólo. En la reacción de polimerización en presencia de OH-tempo, la rapidez de disminución de la concentración de DPPH es menor que para el caso de estireno-AM sin nitróxido. Se había propuesto que el nitróxido abstraería más rápidamente un hidrógeno del aducto de Diels-Alder por lo que se esperaba que el nitróxido ayudaría a formar más rápidamente el radical iniciante, sin embargo es más rápida la reacción sin nitróxido esto puede deberse a una competencia entre el nitróxido y el DPPH por el hidrógeno del aducto, por lo que la disminución de la concentración de éste es menor que para el caso de estireno-AM sin nitróxido, pues parte de los radicales son atrapados por el nitróxido o hay competencia entre los radicales estables por el hidrógeno del Aducto de Diels-Alder para formar el radical iniciante.

Copolimerización de St-AM a 80°C

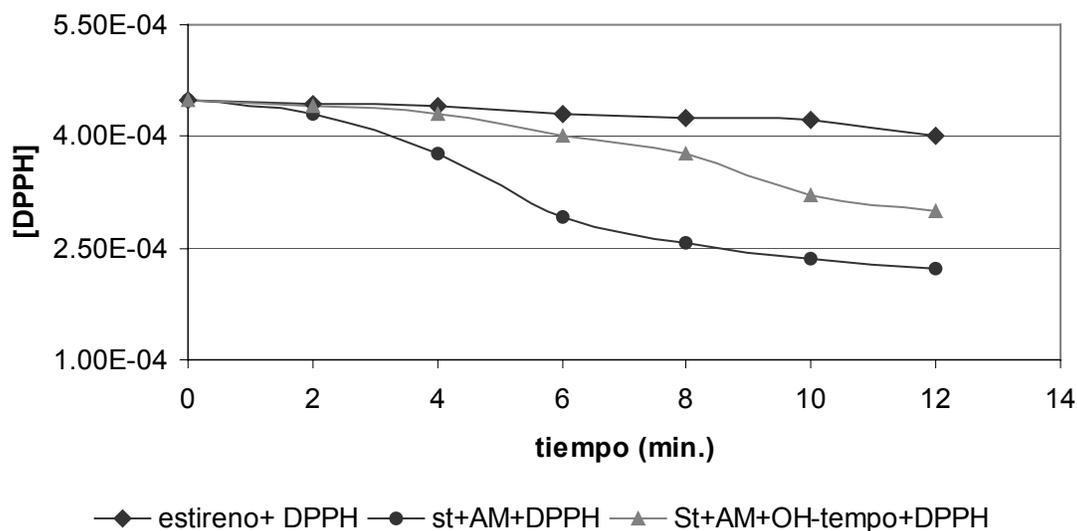


Figura 8. Disminución de la concentración de DPPH presente en la reacción de polimerización de estireno y estireno con AM 1 % p/p, en presencia o ausencia de OH-tempo.

Cuando se usó la temperatura de 120 °C para hacer la reacción de polimerización, que implica un índice mayor de radicales libres generados se observó que cuando se tiene sólo estireno, la disminución de la concentración de DPPH es menos rápida que cuando se tiene anhídrido maleico, aunque en ambos casos la disminución es mayor que cuando la reacción se realiza a 80°C. Lo más notable de la reacción a 120°C en presencia de OH-tempo 4.5×10^{-5} M es la diferencia de la rapidez que en este caso es mayor que en el caso del sistema sin nitróxido, lo anterior puede explicarse si se considera que a 120 °C tiene lugar también la autoiniciación térmica de estireno, por lo que habrá mayor número de radicales libres o donadores de hidrógeno que reaccionen con DPPH.

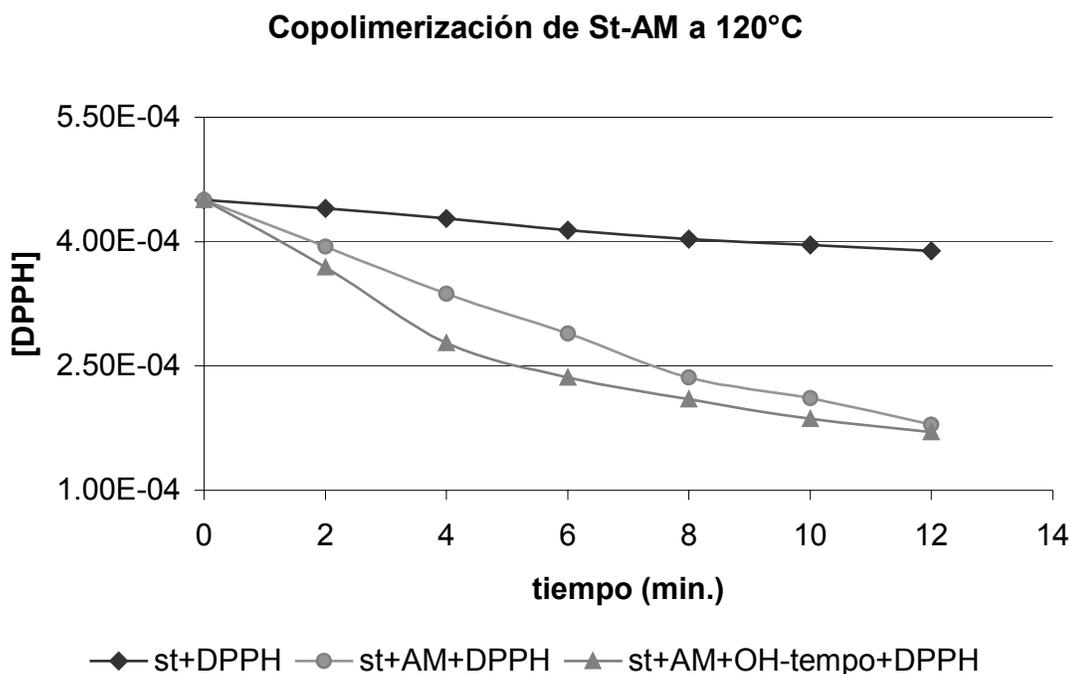


Figura 9. Disminución de la concentración de DPPH presente en la reacción de polimerización de estireno, estireno con AM 1 % p/p, y estireno con AM 1% p/p y OH-tempo 4.5×10^{-5} M.

Se realizaron también mediciones de la cinética a 100°C, en donde se tienen reacciones con rapidez similar de estireno anhídrido maleico en presencia o ausencia de OH-tempo como se observa en la Figura 10, en este caso también hay competencia de OH-tempo y DPPH por los radicales formados, aunque a esta temperatura la autoiniciación de estireno es menor, por lo que la disminución de DPPH para ambos casos (en presencia y ausencia de OH-tempo) es similar.

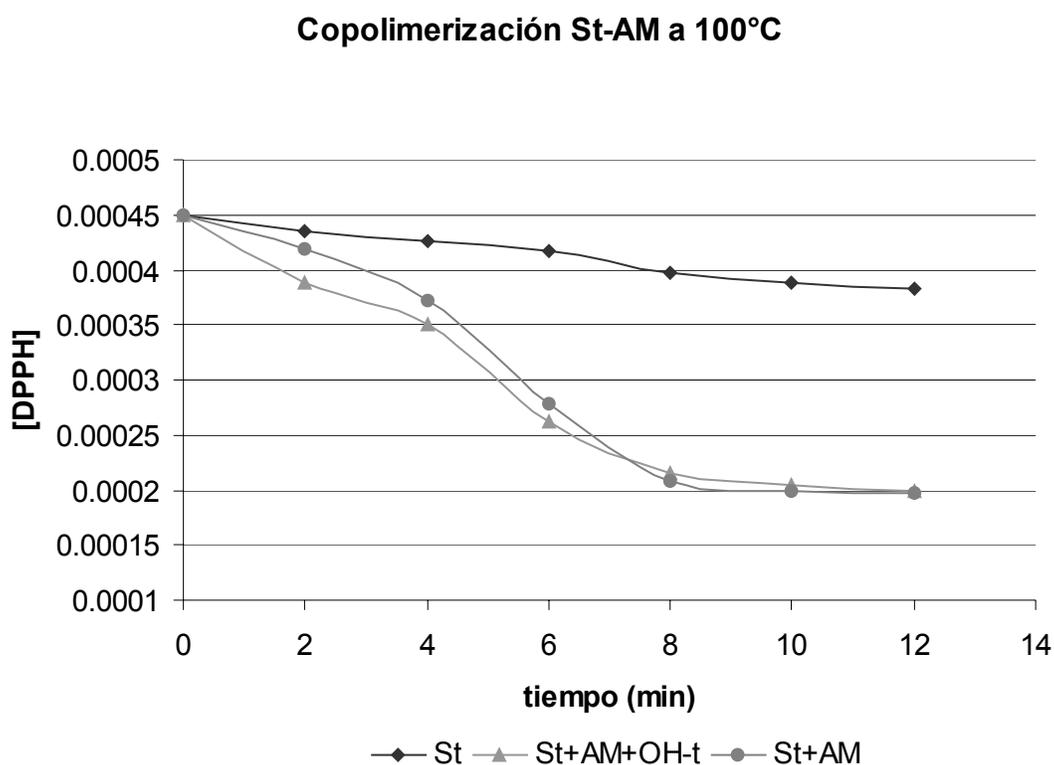
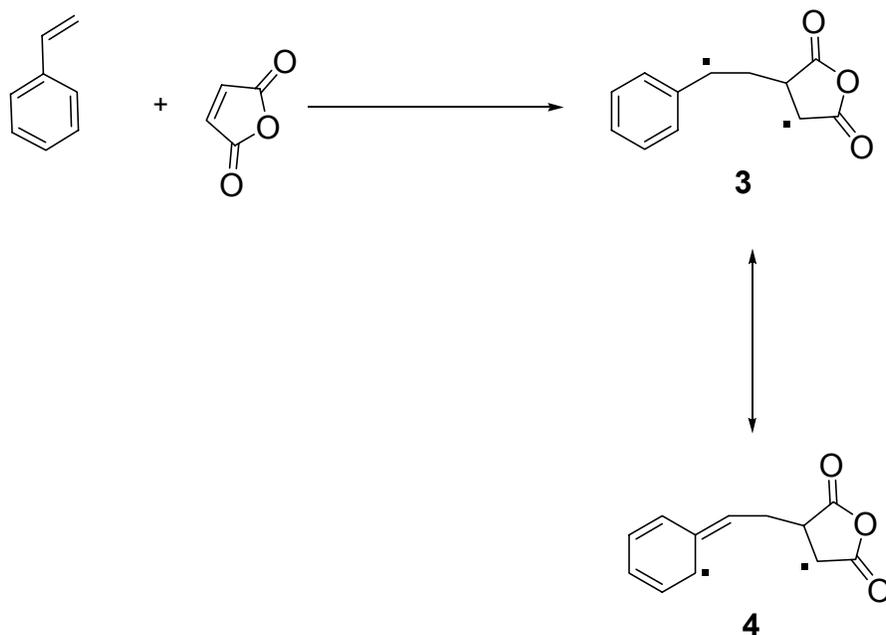


Figura 10. Gráfica que muestra la disminución de la concentración de DPPH en la reacción de polimerización de estireno, estireno con 1% p/p de AM y estireno con AM 1% p/p y OH-tempo a 100°C.

Hay controversia sobre la formación del aducto similar al de Mayo por reacción de estireno y anhídrido maleico. Hall^{18,19} y colaboradores han propuesto que para este tipo de polimerizaciones también hay formación de radicales libres, y sugiere la formación del birradical 1,4 en la iniciación de copolimerizaciones con

monómeros del tipo donador-aceptor, que para el caso de la reacción de estireno con anhídrido maleico sería como se muestra en el Esquema 21.



Esquema 21. Formación del birradical 1,4 (3) entre el estireno y el anhídrido maleico.

El grupo de Hall, mediante espectroscopia de esr y cristalografía de rayos X del aducto 5, que se muestra en la Figura 11, estableció la presencia del birradical 1,4 como iniciador de la copolimerización espontánea entre monómeros del tipo donador aceptor, sin embargo la formación del birradical puede dar lugar al cicloaducto de Diels-Alder, ya que el birradical 1,4 está deslocalizado y por resonancia puede dar lugar a la especie 4 mostrada en el esquema 21 y ésta a su vez se puede ciclicizar dando lugar al aducto de Diels-Alder; ésta es una reacción de cicloadición del tipo 4+2 no concertada.

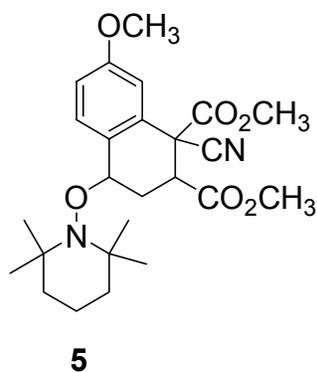


Figura 11. Aducto aislado y caracterizado por cristalografía de rayos X por el grupo de Hall.

Cálculos semiempíricos realizados para la reacción de iniciación de homopolimerización de estireno y la reacción de polimerización de estireno con anhídrido maleico con el programa Hyperchem* muestran que, para el caso de la reacción de estireno con anhídrido maleico, hay una diferencia de energía menor para formar el birradical que para el caso de la homopolimerización de estireno: para el caso de la homopolimerización de estireno se obtuvo un $\Delta E=122.77$ Kcal/mol y para la polimerización de estireno con anhídrido maleico se tiene un valor de $\Delta E=31.7$ Kcal/mol, es pues, más fácil la formación del birradical de estireno con anhídrido maleico; ya que el birradical puede deslocalizarse como lo muestra el esquema 10, la especie 4 daría origen al aducto de Diels-Alder formado entre el estireno y el anhídrido maleico, por lo que el compuesto A podría formarse mediante la formación del radical iniciante y la captura de este radical por una molécula de nitróxido.

* Agradecemos la colaboración del Dr. Carlos Rius en los cálculos realizados.

Aislamiento del oligómero SMA para detectar el hidrógeno bencilico y α al carbonilo.

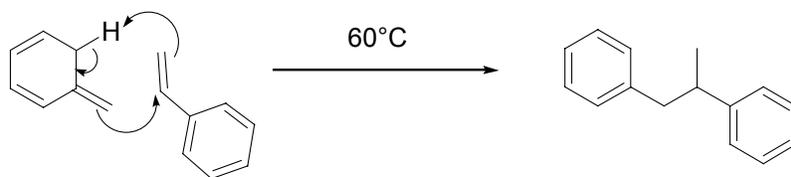
De acuerdo a los resultados anteriores se prosiguió con un intento de detección del aducto de Diels-Alder formado entre el monómero de estireno y el de anhídrido

maleico, similarmente a lo que realizó el grupo de Rizzardo y Solomon⁸ para confirmar el mecanismo de iniciación térmica de estireno propuesto por Mayo, mediante el aislamiento y caracterización mediante RMN¹H de oligómeros de estireno.

Se han realizado muchas investigaciones acerca de la autopolimerización térmica de estireno, en donde se ha demostrado la formación del aducto de Diels-Alder entre dos monómeros de estireno, el cual procede del mecanismo propuesto inicialmente por Mayo⁸, o de una cicloadición 2+2, es decir no concertada como la que se señala en los trabajos del grupo de Hall.

Pryor⁷ estudió el mecanismo de polimerización térmica de estireno e hizo cálculos, mediante simulación en computadora, de los diferentes valores de las constantes que involucran la reacción de transferencia de hidrógeno del cicloaducto de Diels – Alder por el monómero con lo que corroboró la formación del aducto de Diels-Alder; sin embargo cuando estudio la posibilidad de que el 6-metilen-1,4 ciclohexadieno, un análogo no sustituido del Aducto de Diels-Alder iniciara la polimerización de estireno, observó que esta molécula es relativamente estable pero se descompone a 60°C; sin embargo aunque desaparece totalmente en 27 minutos de la solución de estireno, no hay polimerización apreciable, por lo que concluyó que no hay transferencia de hidrógeno al estireno.

Para explicar lo anterior Pryor propuso una reacción “*eno*” para la descomposición de esta molécula con estireno (ver Esquema 22); este tipo de reacción no es posible para el caso del aducto de Diels-Alder de estireno debido al impedimento estérico que hay en la molécula, lo que no permite que se lleve a cabo la reacción *eno* con otra molécula de estireno.



Esquema 22. Reacción entre 6-metilen-1,4 ciclohexadieno con estireno.

La conclusión de estos estudios es que el mecanismo de autopolimerización de estireno no necesariamente es el que funciona en las copolimerizaciones de estireno con otros monómeros.

En este trabajo se sintetizaron oligómeros de estireno con anhídrido maleico, para poder identificar el aducto de Diels-Alder, presente al inicio de las cadenas poliméricas.

Después de realizar algunos experimentos preliminares de polimerización con diferentes cantidades de anhídrido maleico. Se decidió hacer una solución al 2.5 % p/p de anhídrido maleico en estireno.

La síntesis de los oligómeros de estireno con anhídrido maleico se realizó con 2.5% p/p de AM con respecto al estireno, ya que inicialmente se intentó con 1% p/p de AM, pero se obtenía el oligómero en cantidades muy pequeñas (menores de 20 mg). Como la síntesis se realizó en masa, en cantidades mayores al 2.5 % en p/p de AM se dificultaba mucho la solubilidad de éste en la mezcla inicial, por lo que no se utilizó una proporción mayor, se requería que las cadenas del copolímero no fueran tan grandes para poder identificar el hidrógeno bencílico y α al carbonilo, presente en el aducto de Diels-Alder.

Después de que se sacó la mezcla de reacción se agregó diclorometano para solubilizar a los oligómeros, posteriormente se añadió hexano, ya que el copolímero es insoluble en éste, con lo cual fue posible separarlo de la mezcla de reacción, se redisolvió en diclorometano y se volvió a precipitar con hexano.

Con lo anterior fue posible obtener el copolímero SMA al cual se le realizó un espectro de IR para observar los grupos funcionales presentes en la muestra, los cuales se compararon con el espectro consultado en la literatura para el copolímero en la tabla 1 se muestran las bandas características observadas en ambos espectros.

<i>Bandas cm⁻¹</i>									
A	1856	1780	1453	1221	1078	950	921	761	701
B	1856	1779	1454	1220	1080	953	922	758	702

A bandas en el espectro reportado en la literatura¹³.

B bandas en el espectro obtenido del copolímero sintetizado.

Las señales en ambos espectros indican la presencia de grupos carbonilo, carbono insaturado, anillo aromático los cuales se encuentran principalmente en la estructura del copolímero SMA.

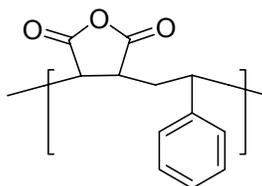
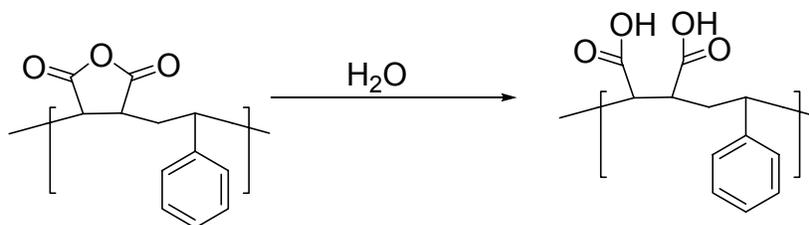


Figura 12. Copolímero de estireno con Anhídrido maleico.

Como ya se mencionó, el copolímero tiene grupos anhídrido presentes en su estructura molecular, para poder determinar la proporción en la que se encuentran éstos en la molécula se intentó determinar la funcionalización del copolímero, para lo cual los grupos anhídrido que se tienen en el copolímero SMA se convirtieron a ácido por medio de hidrólisis y posteriormente se añadió NaOH en exceso la cual se tituló, determinando así la cantidad de grupos ácido por retroceso como se muestra en el Esquema 23.



Esquema 23. Reacción de hidrólisis de los grupos anhídrido, para formar los grupos ácido, los cuales reaccionan con la sosa que se agregó en exceso, para realizar una titulación por retroceso.

En los 20mg de copolímero (denominados muestra 1) que se ocuparon para determinar la funcionalización se determinaron 6.99mg de ácido presente, que corresponden a 6.13×10^{-5} moles de ácido y a 3.06×10^{-5} , el resto del peso (13.01mg) corresponde a estireno, las moles de estireno fueron 1.25×10^{-4} , con los datos anteriores es posible calcular el porcentaje en mol, se obtuvieron los siguientes datos, realizando los mismos cálculos para la muestra 2.

Tabla 2. Porcentaje en mol de estireno y anhídrido maleico presentes en la muestra del copolímero.

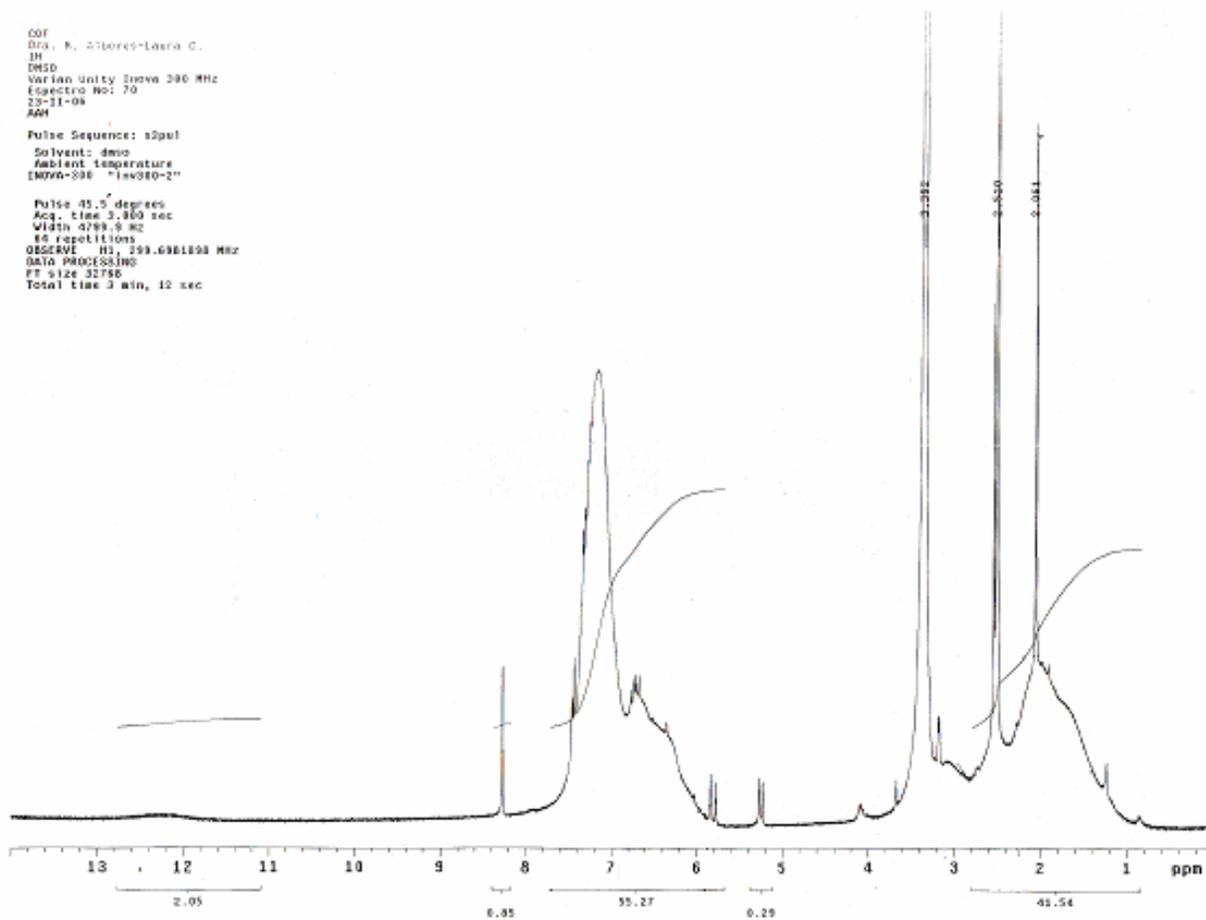
<i>monómero</i>	<i>Muestra 1</i> <i>% mol</i>	<i>Muestra 2</i> <i>% mol</i>
St	67.12	65.59
AM	32.88	34.51

Ya que para la obtención de la muestra del copolímero se realizó la mezcla de estireno con AM al 2.5 % p/p, en la tabla 3 se muestra un resumen de las moles calculadas en la mezcla inicial y en el copolímero obtenido.

Tabla 3. Moles iniciales de los monómeros y presentes en la muestra del copolímero SMA.

<i>Monómero</i>	<i>Moles de la mezcla inicial</i>	<i>Moles en la muestra del copolímero (20mg)</i>
Estireno	0.2622	1.25×10^{-4}
Anhídrido maleico	0.0102	3.06×10^{-5}

Es decir que el polímero tiene 24.5 mol % de anhídrido maleico. Se sabe que ésta copolymerización es alternada, de tal manera que solo el 49 % del polímero es alternado, y el resto puede ser de poliestireno.



El espectro de RMN ^1H de la muestra del copolímero obtenido presenta las señales correspondientes a los hidrógenos de su estructura: en la región de los aromáticos (de 6 a 7.6 ppm) están las señales de los hidrógenos del poliestireno y del copolímero SMA, en 4.2 ppm aparece una pequeña señal doble, la cual sugiere el hidrógeno bencílico y α al carbonilo del aducto de Diels –Alder que iniciaría la reacción de copolimerización.

En la región de 2-3.6 ppm están los hidrógenos alifáticos correspondientes al copolímero y al poliestireno. Tratando de hacer una correlación entre la integración del espectro de RMN ^1H y el análisis de los grupos carbonilo presentes en el oligómero, se hicieron las siguientes consideraciones: de la integración total de hidrógenos aromáticos se restaron los correspondientes al estireno que no reaccionó, obteniendo 54.4.

Experimentalmente se sabe que el polímero tiene 76 % de estireno y 24 % de anhídrido maleico, por lo que el 24 % de estireno total se encuentra en forma de copolímero alternado y el 52 % de estireno corresponde al homopolímero, si el total de hidrógenos aromáticos es 54.4; el 24 % (13 hidrógenos) están formando el copolímero y el 52 % (21 hidrógenos) del total de hidrógenos aromáticos están formando el homopolímero.

La integración de los hidrógenos alifáticos por otro lado corresponde a 45; de ellos el 24 % (11 hidrógenos) corresponden a los hidrógenos del copolímero y el 52 % (23 hidrógenos) a los hidrógenos del homopolímero teniendo un total de 34 hidrógenos tanto del copolímero como del homopolímero, los hidrógenos restantes (12 hidrógenos) se pueden atribuir a los restos de acetonitrilo (2.06ppm).

6. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1 Material y equipo.

Los espectros de IR se realizaron en un espectrofotómetro de FT/IR modelo 1605, serie 1600 Perkin Elmer. Los espectros de RMN¹H en un espectrómetro Varian Unity 300.

Los espectros de UV se realizaron en un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer, Lambda 2

Los espectros de ESR se realizaron en un espectrómetro Bruker de RPE Elexsys E-500 con resonador estándar (ER 4122SHQE-W1) y sistema de temperatura variable de nitrógeno (ER4131VT).

El estireno con 4-terbutil catecol (10-15 ppm) se adquirió en Sigma Aldrich. Se purificó por destilación a presión reducida (8 mmHg y 35°C) para quitarle el inhibidor.

El anhídrido maleico utilizado se purificó mediante sublimación.

El OH-TEMPO fue donado por el CIQA y se utilizó sin purificación.

El hexano utilizado para el aislamiento del copolímero (SAM) se purificó por destilación.

Se usó acetonitrilo R.A de J.T.Baker para la purificación y aislamiento del oligómero (SMA).

6.2 Síntesis de TIPNO.

El compuesto 2, 2, 5-trimetil -4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido se sintetizó en el laboratorio usando la técnica descrita por Cuatepotzo:¹⁵

6.2.1 Síntesis de ter-butil benciliden amina.

22.3 g (0.2 mol) de benzaldehído y 15 g (0.2 mol) de t-butilamina recientemente destilados, sin disolvente se hicieron reaccionar con 23g (0.2 mol) de sulfato de sodio en una matraz en posición de reflujo, se dejaron en agitación por 8 horas a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción para eliminar el sulfato de sodio. 58 % de rendimiento. Líquido incoloro. FT- IR (película) cm^{-1} : 3062, 2968, 1642,1451, 1072 y 754.

6.2.2 Síntesis de ter- butil bencilamina.

A 1.57 g (49.68 mmol) de t -butil benciliden amina en 320 mL de metanol se añadieron lentamente 3.78 g (12.93 mmol) de NaBH_4 en un matraz con un refrigerante en posición de reflujo, después de la adición la mezcla se dejó a reflujo por 30 min., posteriormente y con agitación se añadió agua fría a la mezcla. Se extrajo la fase acuosa con éter dietílico después de la evaporación del metanol, los extractos se secaron con sulfato de sodio, se evaporó el disolvente. 57 % de rendimiento. Líquido color ámbar. FT- IR (película) cm^{-1} : 3308, 3026, 2963, 1494,1452, 1360, 1230,1217, 1026,733, 606.

6.2.3 Síntesis de t- butil fenil nitrona.

A 1.28 g (7.85 mmol) de t-butilbencilamina en 300 mL de metanol, se añadió 0.1g (0.34 mmol) de tungstato de sodio dihidratado , la disolución se colocó en un

baño de hielo y se añadió gota a gota una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (3 equiv.). La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente, posteriormente se evaporó el metanol, se hacen lavados del producto que quedó después de la evaporación de metanol, con CH_2Cl_2 , se secó con NaSO_4 . La nitrona se purificó mediante cromatografía en columna. 43 % de rendimiento. Sólido cristalino. FT- IR (película) cm^{-1} : 3079, 2974, 1579, 1440, 1365, 1191, 1117, 752.

6.2.4 Síntesis de 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido .

2 g (0.08 mol) de magnesio y un cristal de yodo se colocaron en un matraz de tres bocas, con un refrigerante en posición de reflujo y atmósfera de nitrógeno. Gota a gota se añadió una solución 0.2M de cloruro de isopropilo de THF seco hasta la desaparición total del magnesio, posteriormente con una cánula se añadió una disolución 2 M de t- butilfenil nitrona de THF seco. Se continuó con la agitación por dos horas más.

El producto de reacción se colocó en un baño de hielo y se añadió lentamente una solución saturada de cloruro de amonio, manteniendo la temperatura debajo de 30 °C. Se extrajo con éter y se secó con NaSO_4 . Se evapora el disolvente, se agregan 30 mL de metanol y 3 mL de hidróxido de amonio y 0.086g de acetato de cobre, se burbujea aire durante 10 minutos posteriormente se evapora el disolvente, se agregan 50 mL de una solución saturada de bisulfito de sodio. Se separó la fase orgánica y la fase acuosa se extrajo 20 mL de éter. De la fase orgánica se evaporó el disolvente a vacío. Líquido color ámbar. 56 % de rendimiento.^{15,16}

6.3 Medición de la cinética de copolimerización mediante gravimetría.

Se prepararon 28mL de las disoluciones de anhídrido maleico en estireno en concentraciones 1,1.5, 2, 2.5% p/p de anhídrido maleico. Para cada concentración

se prepararon 7 viales enumerados del 0-6 se colocaron 4 mL en cada vial y se sellaron con sellos de teflón a los viales se les hizo pasar una corriente de nitrógeno libre de oxígeno, para eliminar el oxígeno contenido en el vial y en la mezcla como se muestra en la figura 4.1.

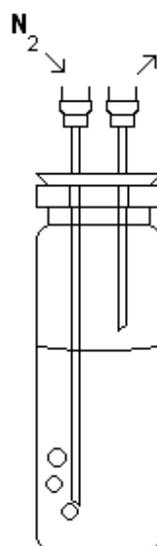
Los viales enumerados del 1-6 se colocaron en un baño con temperatura constante de 80°C, al vial 0 se le agregaron 3 gotas de una disolución de hidroquinona en etanol al 1%, el cual se añade para detener la reacción (en este caso solo para estandarizar con las demás muestras), se tomaron 3mL de la mezcla de reacción los cuales se colocaron en una charola de aluminio (con el peso previamente registrado), se pesó el contenido de la charola y se evaporó el estireno restante en una estufa, se registró el peso de la charola hasta que fue constante. El vial 1 se sacó 15 minutos después, los viales restantes se sacaron del baño cada 20 minutos, inmediatamente después se les realizó el mismo procedimiento que al vial 0. Se registró el peso de los polímeros obtenidos. El peso de las charolas se registró hasta que fue constante. Se registró el peso de los polímeros obtenidos, se determinó el porcentaje de conversión y se graficó.

La siguiente formula fue utilizada para calcular el porcentaje de conversión de cada muestra.

$$\% \text{ de conversión} = \frac{(\text{peso del polímero} + \text{charola vacía}) - (\text{peso de la charola vacía})}{\text{peso del polímero} + \text{estireno}}$$

6.4 Medición de la cinética de copolimerización usando los nitróxidos TIPNO y OH-TEMPO mediante gravimetría.

Se preparó una disolución al 1% de anhídrido maleico recientemente sublimado en estireno. Se agregó OH-TEMPO en una concentración de 4.5×10^{-4} . Se prepararon 7 viales con la mezcla del nitróxido y se realizó el mismo procedimiento que en el experimento anterior.



Esquema 15. Procedimiento para eliminación del oxígeno en las muestras.

6.5 Síntesis y aislamiento de oligómeros de estireno con anhídrido maleico (SMA).

Se mezcló estireno con anhídrido maleico en una proporción 97.5:2.5 % en peso con ayuda de un sonicador durante 2 minutos. La mezcla se transfirió a dos viales los cuales se sellaron con sellos de teflón y se les hizo pasar una corriente de nitrógeno libre de oxígeno por dos minutos como se muestra en el esquema 14, para eliminar el oxígeno de la mezcla, los viales se colocaron en un baño a temperatura constante de 80°C por 30 minutos, después de ese tiempo se sacaron los viales y se enfriaron en un baño de hielo, la mezcla contenida en

ambos viales se vertió en un matraz Erlenmeyer, se añadió diclorometano para solubilizar los oligómeros formados, posteriormente se añadió hexano para la precipitación de la mezcla de polímeros.

Se separó el sólido obtenido por decantación, se disolvió en diclorometano, se añadió hexano nuevamente, se separó el sólido, se añadió acetonitrilo y se colocó en una estufa de vacío a 30°C por 3 horas.

Se realizaron los espectros de FT-IR (película) cm^{-1} : 1856, 1779, 1454, 1220, 1079, 953, 922, 758, 702 RMN ^1H (300MHz DMSO-d) (δ , ppm): 4.2 H α

6.6 Determinación de la funcionalización del copolímero SMA.

En un matraz de bola se pesaron 20 mg de copolímero preparado según la técnica antes descrita. Se agregaron 20 mL de agua y 5 mL de metanol, se colocó el matraz con un refrigerante en posición de reflujo y con agitación constante por 6 horas, después de ese tiempo se evaporó el metanol en un rotavapor, Antes de trabajar con la muestra que contenía el copolímero se realizó un blanco con 5 mL de 1,4 dioxano y 24 mL de una disolución normalizada de KOH en etanol 0.05N, se añadieron dos gotas de azul de timol en DMF como indicador. Se preparó una disolución de HCl en etanol 0.0606 N, la cual se normalizó con NaHCO_3 3×10^{-1} N, la disolución de HCl se colocó en una bureta y se tituló hasta el vire de color de azul a amarillo. Se realizó el mismo procedimiento al copolímero. Se realizaron los cálculos necesarios para determinar el porcentaje de anhídrido maleico en el copolímero.

6.7 Cinética de aparición de radicales libres durante la polimerización medida por reacción con DPPH.

6.7.1 Polimerización de estireno.

Se estabilizó la temperatura en un baño de aceite a 80 °C. Se prepararon 18mL de una disolución de DPPH 4.5×10^{-4} M en estireno, se colocó la disolución en un matraz Erlenmeyer y se tapó con un tapón de hule, se hizo pasar una corriente de nitrógeno libre de oxígeno durante 2 min. Para usar el espectrofotómetro se establecieron las condiciones (de 600-400nm, utilizando como blanco estireno destilado). Se tomaron 2.5mL de la disolución de DPPH en estireno con una jeringa de vidrio y se colocaron en una celda de cuarzo, se realizó la lectura a 527 nm, esa muestra fue el tiempo cero, posteriormente se colocó el matraz con la disolución de DPPH en el baño de aceite con agitación constante y con una aguja en el tapón , la siguiente muestra se sacó a los dos minutos con ayuda de la jeringa de vidrio e inmediatamente se realizó la lectura en el espectrofotómetro, las siguientes lecturas se realizaron de la misma manera hasta completar los 14 minutos. Se realizó el grafico de concentración de DPPH con respecto al tiempo.

6.7.2 Polimerización de estireno con anhídrido maleico 99:1%

Se estabilizó la temperatura en un baño de aceite a 80 °C. Se Prepararon 18mL de una disolución de estireno con anhídrido maleico 99:1% p/p y DPHH 4.5×10^{-4} M. se siguió el mismo procedimiento que para el experimento anterior.

6.7.3 Estireno anhídrido maleico 99:1 % p/p con OH-TEMPO 4.5×10^{-4} M.

Se preparó la mezcla con DPPH 4.5×10^{-4} M y se realizó el procedimiento anterior.

6.7.4 Estireno anhídrido maleico 99:1 % p/p con OH-TEMPO $4.5 \times 10^{-3} M$.

Se preparó la mezcla con DPPH $4.5 \times 10^{-4} M$ y se realizó el procedimiento anterior.

Los experimentos anteriores también se realizaron a 100 y 120 °C, siguiendo la técnica antes descrita.

6.8 Medición de la desaparición de OH-TEMPO y TIPNO mediante esr.

Se realizó una disolución de anhídrido maleico al 1, 1.5, 2 % p/p en estireno recientemente destilado e OH-TEMPO o TIPNO en concentración $4.5 \times 10^{-6} M$, se colocó 1 mL de cada mezcla en dos tubos de resonancia, los cuales se taparon con tapones de hule y se les hizo pasar una corriente de nitrógeno como ya se ha descrito anteriormente. Se estabilizó la temperatura del equipo de esr a 80 °C y se realizó la medición de la señal del nitróxido (intensidad con respecto al campo magnético) en uno de los tubos para establecer el campo, en el campo fijado se realizó la medición de la desaparición de la intensidad de la señal del nitróxido contenido en el otro tubo con respecto al tiempo, Lo anterior se realizó para las muestras de las 3 concentraciones de anhídrido maleico, con cada nitróxido.

7. CONCLUSIONES.

- ❖ El aumento en la concentración de Anhídrido maleico, aumenta la rapidez de iniciación de polimerización de estireno.
- ❖ Los cálculos semiempíricos realizados indican que el birradical de estireno requiere mayor energía para su formación que el birradical de estireno con anhídrido maleico el cual por estabilización mediante resonancia podría fácilmente producir el cicloaducto. Estos datos indican que es factible la formación del cicloaducto; también la formación del birradical es posible.
- ❖ Los resultados obtenidos en los experimentos de desaparición de DPPH en el sistema a 80 °C la desaparición lenta de DPPH en presencia de OH-tempo puede deberse a que hay una competencia entre el DPPH y el OH-tempo por los radicales formados. Pero a 120 °C ocurre la autoiniciación térmica de poliestireno y existe mayor cantidad de radicales libres derivados del aducto de Diels-Alder, por lo que el sistema que contiene OH-tempo a 120 °C muestra la desaparición más rápida de DPPH.
- ❖ En los experimentos de ESR, la desaparición de OH-tempo y TIPNO puede indicar la formación de la correspondiente alcoxiamina. La posibilidad de reacción con radicales libres formados puede ser excluida ya que esta reacción es reversible por lo que la concentración del nitróxido permanecería constante.
- ❖ El aislamiento del oligómero de estireno con anhídrido maleico muestra una señal doble a 4.21 ppm en el espectro de RMN ¹H, el cual puede ser asignado al hidrógeno bencílico y alfa al carbonilo del aducto de Diels-Alder. Este oligómero contiene anhídrido maleico sin reaccionar.

- ❖ Es necesario preparar, mayores cantidades de oligómero SMA y establecer otras técnicas de purificación para una mejor caracterización espectroscópica.

8. BIBLIOGRAFÍA.

1. Fossey J., Lefort D., Free radicals in Organic Chemistry, John wiley & sons 1995.p.43.
2. Mc Murry John Química Orgánica, Internacional Thomson Editores.2001.p.154.
3. Lowry, T.;Richardson, K. Mechanism and theory in Organic Chemistry, Harper & Row, Publishers, New York, 1976.p.737-739.
4. Harris J. M., Wamser C. Fundamentals of organic reaction mechanisms. John wiley & sons, inc. 1976.p.255.
5. Ebdon J.R. Blackie News methods of polymer synthesis, Blackie Glasgow and London.1991, p.2, 8, 9.
6. Lovell A. P, El-aasser S.M.; Emulsion polymerization and emulsion polymers John Wiley and sons 1997.p.5.
7. Pryor A. William, Radical Production from the Interaction of Closed-Shell Molecules, *Organic Free Radicals*, **1978**, 33-46.
8. Chong Yen, Rizzardo E., Solomon D., Confirmation of the Mayo mechanism for the initiation of the Thermal Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7761-7762.
9. Rzaev Z., M., O., *Progress in Polymer Science.* , **2000**, *25*, 163-217.

10. Industrial polymers, major. Encyclopædia Britannica. 2006. Documento en línea disponible en: <http://www.britannica.com/eb/article-76463>.
11. Chitanu C. Gabrielle, Aldea G., Nunzi J. *Anhydride maleic copolymers as multi-functional materials for advanced applications*. Documento en línea disponible en: <http://www.science24.com/paper/2285>
12. Bonilla J., Caballero M. L., Albores V. M., Percino J., Saldivar. Copolímeros de injerto controlado; cinética de copolimerización radicalica y radicalica controlada de estireno y anhídrido maleico. Congreso de la sociedad polimérica Nov. 2005.
13. Pouchert Charles J., The Aldrich Library of FT-IR Spectra .4th. Edition
14. Benoit D. et al. One step of functionalized block copolymers, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1505-1507.
15. Cuatepotzo D.; Albores V, Saldívar Guerra E., Becerril Jiménez F., *Polymer*, **2004**, *45*, 815-824.
16. Becerril J. Fabiola. Síntesis de nuevas alcoxiaminas y alcoxiiminas para el control de polimerización "viviente" por radicales libres. Tesis. 2004
17. Mayer B.; F.W Ciencia de los polímeros segunda edición, Reverté. 1978.
18. Hall K. Henry, Buyle Padias Anne, Lennart Ebersson, Persson Ola Steel Peter, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2021-2029.
19. Hall k., Henry, Buyle Padias Anne, *Helvetica Chimica Acta*, **2005**, *88*, 1553-1559.