



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS, MODIFICACIÓN  
QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS  
CON ALTO PESO MOLECULAR BASADOS EN  
LA ISATINA Y *p*-TERFENILO”**

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**  
I.Q. EDGAR AMBRIZ SILVA

**TUTOR PRINCIPAL:**  
DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**  
DR. SERGUEI FOMINE.  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

DRA. MARÍA DEL PILAR CARREON CASTRO  
*INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES*

México, D.F. Enero 2016.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Jurado asignado**

Presidente: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Secretario: Dra. Lioudmila Fomina

Primer Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin

Segundo Vocal: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

Tercer Vocal: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Sitio donde se realizó la tesis:

**Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM**  
**Departamento de Síntesis de Polímeros**

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Del. Coyoacán, México, D.F.

## **Agradecimientos**

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por su apoyo incondicional, consejería profesional y amistad brindada durante la realización de este proyecto.

A mi comité tutor: Dr. Serguei Fomine y Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro por su apoyo para la conclusión de este trabajo.

A mi jurado de tesis: El M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, la Dra. Lioudmila Fomina, la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua y el M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado por los consejos y observaciones realizadas en la revisión de este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de la tesis.

A la Q. F. B. Damaris Cabrero por las determinaciones de TGA, al M. en C. Jorge Cárdenas por las técnicas de RMN y sus consejos en clases.

Al Dr. Rodolfo Flores Flores por su influencia y apoyo en mi carrera profesional.

A los Ingenieros: Darío Ramírez, Rafa, Ludivina, Rafaela por su apoyo en el ámbito laboral.

A mis queridos amigos: Quique, Ray, Damaris, Lilian, Olivia, Alfredo, Rojo, Alain, Mike, Cristián, German, Felicia, Santi, Laura, John, Javit, Leticia, Calixto, Barbara, Barrita, por los retos compartidos y las risas que siempre me hacían el día.

A mis amados hermanos en la fe: Isaac, Aarón, María, Dany M, Wendy, Arre, Oscar A, Dany T, Lore, Anita, Rich, Anita V, Ricardo M, Alex, Alejandra V, Andrea, Edgar G, Paola, Daniel, Leila, Ceci, Alex V, Michelle, Alex, Pris, Oscar, Ernesto, Alex T y Elia por su valiosa amistad, por las alegrías y pruebas compartidas, por haber elegido el camino estrecho que lleva a la salvación, gracias a Dios por sus vidas.

A mí amado maestro Alex Pinzón y mí Pastor Juan M. de León, por la guía y los consejos acertados. Por velar por mí en oración y por el ministerio precioso que Dios les dio.

A mi mamá Norma, por el apoyo incondicional, por el amor sincero que siempre encuentro en ella, por el regalo de la vida, por su amistad, por siempre estar cuando más lo necesito. Estoy infinitamente agradecido con Dios por tu vida, te amo.

A mi padre, por sus consejos, su paciencia, su amistad, sus correcciones, disciplina, por ser un ejemplo a seguir, por no flaquearen las pruebas, por apoyarme sin condiciones, te amo.

A toda mi familia: Lupita, mamá Lupita, papá Enrique, tía Marlene, Vic, Josh, Rigo, Ángel, Luis, tíos, tías y primos. Dios me regaló la mejor familia.

Sobre todas las cosas a Dios porque sin El sería imposible disfrutar esta vida. Por su amor y misericordia. A Jesús por haberme salvado, por dar su vida en la cruz, por su guía, por las pruebas y todas las bendiciones. Jesús hizo también muchas otras cosas, tantas que, si se escribiera cada una de ellas, pienso que los libros escritos no cabrían en el mundo entero (Juan 21:25).

Digno eres, Señor y Dios nuestro, de recibir la gloria y el honor y el poder, porque tú creaste todas las cosas, y por tu voluntad existen y fueron creadas (Apocalipsis 4:11).

## Salmo 16 Una herencia escogida.

<sup>1</sup>Guárdame, oh Dios, porque en ti he confiado.

<sup>2</sup>Oh alma mía, dijiste a Jehová:  
Tú eres mi Señor;  
No hay para mí bien fuera de ti.

<sup>3</sup>Para los santos que están en la tierra,  
Y para los íntegros, es toda mi complacencia.

<sup>4</sup>Se multiplicarán los dolores de aquellos que sirven diligentes a otro dios.  
No ofreceré yo sus libaciones de sangre,  
Ni en mis labios tomaré sus nombres.

<sup>5</sup>Jehová es la porción de mi herencia y de mi copa;  
Tú sustentas mi suerte.

<sup>6</sup>Las cuerdas me cayeron en lugares deleitosos,  
Y es hermosa la heredad que me ha tocado.

<sup>7</sup>Bendeciré a Jehová que me aconseja;  
Aun en las noches me enseña mi conciencia.

<sup>8</sup>A Jehová he puesto siempre delante de mí;  
Porque está a mi diestra, no seré conmovido.

<sup>9</sup>Se alegró por tanto mi corazón, y se gozó mi alma;  
Mi carne también reposará confiadamente;

<sup>10</sup>Porque no dejarás mi alma en el Seol,  
Ni permitirás que tu santo vea corrupción.

<sup>11</sup>Me mostrarás la senda de la vida;  
En tu presencia hay plenitud de gozo;  
Delicias a tu diestra para siempre.

## Índice

Agradecimientos .....	III
Abstract .....	X
Resumen.....	XI
Introducción .....	XII
Objetivo general.....	V
Objetivos específicos.....	V
Capítulo 1 Antecedentes.....	1
1 Polímeros.....	2
1.1 Clasificación de los polímeros. ....	2
1.1.1 Clasificación por su tipo de polimerización.....	3
1.1.2 Polímeros naturales y sintéticos. ....	10
1.1.3 Clasificación por la configuración de sus cadenas. ....	11
1.1.4 Peso molecular en los polímeros. ....	13
1.2 Modificación química de polímeros.....	16
1.2.1 Ejemplos de modificación química.....	18
1.3 Reacción de polihidroalquilación superelectrofílica.....	20
1.4 Justificación.....	25
1.4.1 Ventajas de modificación química al agregar grupos laterales.....	27
1.5 Técnicas de caracterización.....	28
1.5.1 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR).....	28
1.5.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C (FT-RMN).....	28
1.5.3 Pruebas de solubilidad de polímeros. ....	30
1.5.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	30
1.5.5 Medición de viscosidad inherente. ....	30
1.5.6 Pruebas de tensión a los polímeros. ....	31
Capítulo 2 Procedimiento experimental .....	33
2.1 Materiales.....	35
2.2 Purificación de la isatina.....	36
2.3 Destilación de NMP (N-metil-2-pirrolidona). ....	37
2.4 Síntesis del polímero basado en isatina y <i>p</i> -terfenilo ( <b>1</b> ).....	38
2.5 Síntesis de modificación química con bromuro de 2,3,4, 5,6-pentafluorobencilo ( <b>1-a</b> ). ....	38

2.6 Síntesis de modificación química con bromoetano <b>(1-b)</b> .....	39
2.7 Síntesis de modificación química con formaldehído <b>(1-c)</b> .....	39
2.8 Síntesis demodificación química con 1-bromoheptano <b>(1-d)</b> .....	40
2.9 Síntesis demodificación química con 1-bromohexadecano <b>(1-e)</b> .....	41
2.10 Síntesis de modificación química con bromoacetato de tert-butilo <b>(1-f)</b> .....	41
2.11 Síntesis de modificación química con bromuro de propargilo <b>(1-g)</b> .....	42
2.12 Síntesis de modificación química con 1-(bromoacetil) pireno <b>(1-h)</b> .....	42
2.13 Síntesis de modificación química del polímero 1-f <b>(1-i)</b> .....	43
2.14 Síntesis de copolímero por modificación química <b>(1-j)</b> .....	43
2.15 Técnicas de caracterización.....	44
2.15.1 Pruebas de solubilidad .....	44
2.15.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	44
2.15.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$ (FT- RMN).....	45
2.15.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	45
2.15.5 Medida de viscosidad inherente .....	46
2.15.6 Formación de películas.....	46
2.15.7 Pruebas de tensión.....	47
Capítulo 3 Análisis y resultados.....	48
3.1 Síntesis del polímero base <b>(1)</b> .....	49
3.2 Modificación química del polímero base <b>(1)</b> .....	52
3.2.1 Modificación química del polímero <b>(1-a)</b> .....	54
3.2.2 Modificación química del polímero <b>(1-b)</b> .....	58
3.2.3 Modificación química del polímero <b>(1-c)</b> .....	62
3.2.4 Modificación química del polímero <b>(1-d)</b> .....	65
3.2.5 Modificación química del polímero <b>(1-e)</b> .....	69
3.2.6 Modificación química del polímero <b>(1-f)</b> .....	74
3.2.7 Modificación química del polímero <b>(1-g)</b> .....	78
3.2.8 Modificación química del polímero <b>(1-h)</b> .....	81
3.2.9 Modificación química del polímero <b>(1-i)</b> .....	86
3.2.10 Síntesis de copolímero por modificación química <b>(1-j)</b> .....	89
Capítulo 4 Propiedades de los polímeros.....	92
4.1 Solubilidad de los polímeros .....	93



4.2 Análisis térmicos de los polímeros.....	95
4.3 Medida de viscosidad inherente de los polímeros. ....	99
4.4 Formación de películas de los polímeros. ....	100
4.5 Pruebas de tensión de los polímeros. ....	101
Capítulo 5 Conclusiones .....	103
Bibliografía. ....	105
Anexos.....	109

## Abreviaturas empleadas

<b>DMFA</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier
$\eta_{inh}$	Viscosidad inherente
<b>NMP</b>	N-metil-2-pirrolidona
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>T</b>	Temperatura
<b>TFA</b>	Ácido trifluoroacético (Trifluoroacetic Acid)
<b>TFSA</b>	Ácido trifluorometano sulfónico o ácido tríflico (Trifluoromethanesulfonic Acid)
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de descomposición
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>SN1</b>	Sustitución nucleofílica de primer orden
<b>SN2</b>	Sustitución nucleofílica de segundo orden
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Cloruro de metileno
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo
<b>CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub></b>	Tetracloroetano
<b>DCA</b>	Ácido dicloroacético
<b>DMAC</b>	Dimetilacetamida
<b>MPa</b>	Mega Pascal

## Abstract

New linear, high molecular weight, high performance polymer has been obtained by one-pot, metal-free superacid-catalyzed reaction of isatin with *p*-terphenyl. The reaction was performed at room temperature in a mixture of the Brønsted superacid (Trifluoromethanesulfonic acid, Triflic acid) with methylene chloride. The polymer obtained was soluble in common organic solvents, and flexible transparent films could be cast from the solutions. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR analyses of the polymer synthesized revealed their linear structure with para-substitution in the phenylene fragments of the main chain. The oxindole groups of the polymer reacted smoothly and quantitatively at room temperature with alkyl bromides under basic conditions in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP). Reaction of the polymer with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl bromide, tert-butyl bromoacetate, 1-bromoheptane, 1-bromohexadecane, 1-(bromoacetyl)pyrene and propargyl bromide were carried out in the presence of potassium carbonate or 2,2,6,6-tetramethylpiperidine. The amount of “click”able alkyl- and aryl- functionalities was readily controlled by adjusting the reaction ratio of polymer to alkyl bromides. Reaction of the polymer with formaldehyde (formalin) gave N-hydroxymethyl side groups. Reprecipitation of the polymer with N-tert-butylacetate side groups from a mixture of trifluoroacetic acid with methylenechloride afforded a polymer with N-carboxymethyl groups. The structure of the polymers thus obtained has been confirmed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The general properties of the polymers are reported. On the whole, the demonstrated efficiency and orthogonality of isatin-based polymer chemistry shows it to be an essential addition to the family of polymer “click” reactions.

## Resumen

Se sintetizó un nuevo polímero lineal con alto peso molecular compuesto de Isatina y *p*-Terfenilo, la reacción se realizó en un solo paso usando como catalizador un superácido libre de metales. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente usando una mezcla de ácidos de Brønsted (Ácido Triflórico, Ácido Trifluoroacético) con Cloruro de Metileno. El polímero obtenido es soluble en solventes orgánicos comunes y se pueden obtener películas flexibles a partir de las soluciones. Se realizaron análisis de resonancia magnética nuclear (NMR) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  con el polímero obtenido los cuales revelaron su estructura lineal con sustitución-para en los fragmentos del fenileno de la cadena principal. Los grupos oxindol del polímero reaccionaron sin problemas y cuantitativamente a temperatura ambiente con bromuros de alquilo bajo condiciones básicas en N-metil-2-pirrolidona (NMP). La reacción del polímero con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo, bromoacetato de tert-butilo, 1-bromoheptano, 1-bromohexadecano, 1-(bromoacetil) pirenyo y bromuro de propargilo se llevaron a cabo en presencia de carbonato de potasio o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. La cantidad de grupos alquilo-arilo disponibles para las reacciones “click” fue fácilmente controlada mediante el ajuste de la relación de proporción del polímero y los bromuros de alquilo-arilo. La reacción del polímero con formaldehído (formol) dio grupos laterales N-hidroximetilo. La reprecipitación del polímero con grupos laterales N-tert-butilo al mezclarse con ácido trifluoroacético y cloruro de metileno proporcionó un polímero con grupos N-carboximetilo.

La estructura de los polímeros obtenidos por esta vía ha sido confirmada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En general la eficacia demostrada y la ortogonalidad de la química de los polímeros basados en isatina demuestran ser una esencial aportación a la familia de los polímeros con reacciones químicas “click”. Las propiedades de todos los polímeros se reportaron en este trabajo.

## Introducción

Los materiales tienen un impacto tan profundo en nuestra sociedad, que es incluso mayor de lo que se puede percibir. Transportación, vivienda, vestimenta, comunicación, áreas de recreación, y la producción de alimentos son algunas de las tantas aplicaciones en las cuales la ciencia e ingeniería de los materiales se ve involucrada.

Históricamente, el desarrollo y el avance de la sociedad han estado íntimamente ligados a la capacidad de las personas de producir y manipular materiales con el fin de satisfacer sus necesidades. De hecho, las primeras civilizaciones lograron avances respecto al nivel que tenían al poder manipular los materiales, y que se dieron en la edad de piedra, la edad de bronce y la edad de hierro. [1]

Es por esto que resulta de vital importancia la creación e innovación de distintos materiales, entre los cuales se encuentran: Metálicos, cerámicos, electrónicos, poliméricos y compuestos. La perspectiva para muchos de ellos está enfocada en el desarrollo de materiales inteligentes y su aplicación en nanotecnología. La ciencia de los materiales investiga las relaciones existentes entre la estructura de un material y sus propiedades. [1]

En los últimos años uno de los materiales con mayor demanda han sido los polímeros sintéticos, esto se debe a que poseen buenas propiedades mecánicas y térmicas. Los polímeros están sustituyendo a materiales tradicionales como los metálicos y cerámicos, tanto la industria espacial como la automotriz han reemplazado sus partes de ensamblado por una variedad de polímeros, un claro ejemplo de estos polímeros son poliésteres, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliuretanos, polietileno, policarbonatos, politetrafluoruro de etileno, entre muchos otros.

México no es la excepción respecto a este tema, su riqueza en compuestos orgánicos ha ayudado a la producción masiva de distintos polímeros sintéticos, como lo son el Polietileno, Tereftalato de polietileno, Policloruro de vinilo, entre otros. Actualmente se han realizado estudios que buscan elaborar una nueva

gama de polímeros sintéticos usando distintas vías de síntesis de polimerización. En el Instituto de Investigación de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México se ha implementado un nuevo método de obtención de polímeros sintéticos, que se lleva a cabo por la síntesis de monómeros comerciales obtenidos a través de una reacción de policondensación.

La gran ventaja de este método de síntesis es que por primera vez se pueden obtener polímeros con altos y ultra altos pesos moleculares en un solo paso usando cantidades pequeñas de catalizadores, por una reacción de policondensación, haciendo este método una vía alterna y novedosa para obtener una variedad extensa de polímeros sintéticos eficientes con propiedades deseables.

En este trabajo se desarrolló la metodología sintética para lograr la modificación de polímeros con alto peso molecular del tipo poli(arilenoxindoles) a temperatura y presión ambiente, creando una nueva gama de nuevos polímeros con diferentes características basadas en sus grupos laterales.

## **Objetivo general.**

Sintetizar un polímero lineal con alto peso molecular basado en isatina y *p*-terfenilo, así como modificar químicamente su estructura agregando grupos laterales de bromuro de alquilo-arilo en su cadena principal en un solo paso usando condiciones suaves de reacción.

## **Objetivos específicos.**

- Establecer las condiciones de reacción para la modificación química de polímeros con alto peso molecular como los son: temperatura, presión, tipo de catalizador, tiempo de reacción y cantidad de reactivos.
- Optimizar las condiciones de reacción para aumentar su rendimiento y realizar una modificación química controlada.
- Sintetizar polímeros polifuncionales basados en grupos alquilo-arilo.
- Incrementar la solubilidad del polímero base mediante la incorporación de grupos laterales alquilo.
- Incrementar las propiedades térmicas del polímero base mediante la incorporación de un grupo lateral fluorado (bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo) en su cadena principal.
- Caracterizar los polímeros obtenidos utilizando técnicas de Espectroscopía infrarroja (IR), Resonancia magnética nuclear (RMN), Análisis térmicos y pruebas de tensión.

# **Capítulo 1**

## **Antecedentes**



# 1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas constituidas mediante la unión de un gran número de moléculas pequeñas llamadas monómeros. Los polímeros se distinguen por tener un peso molecular grande, que abarca de miles hasta millones de gramos sobre cada mol. Las reacciones mediante las cuales se producen se denominan: reacciones de polimerización. [2]

Estos son algunos conceptos utilizados en la ciencia de los polímeros:

**Monómero:** Compuesto químico de partida a partir del cual se sintetiza el polímero a través de la reacción de polimerización.

**Mero:** Unidad estructural que se repite en la cadena macromolecular.

**Grado de polimerización:** Es el número de meros en la cadena macromolecular.

**Peso molecular:** Es el resultado de multiplicar el peso molecular de la unidad repetitiva (mero) por el grado de polimerización. [2]

## 1.1 Clasificación de los polímeros.

Ha sido y sigue siendo una gran confusión el poder entender cómo se clasifican los polímeros, principalmente para los nuevos estudiantes del área ya que no existe una clasificación aceptada de forma general. A lo largo de la historia los científicos han clasificado los polímeros de diversas maneras, ya sea por su tipo de polimerización, por su naturaleza o por la configuración de sus cadenas sin mencionar muchas otras clasificaciones que se han hecho a lo largo del tiempo que se enfocan en las características que poseen cada polímero. [2]

### 1.1.1 Clasificación por su tipo de polimerización.

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros han existido algunas clasificaciones que han tenido mayor aceptación por parte del ámbito científico. Una clasificación se basa en la estructura del polímero que a su vez se divide en polímeros de condensación y adición. La otra clasificación se basa en los mecanismos de polimerización y los divide en polimerizaciones por etapas y en cadena. [2]

Carothers (1929) clasificó por primera vez los polímeros en polímeros de condensación y adición basándose en la composición de estos dependiendo de su síntesis. [2]

Los **polímeros de condensación** son aquellos que se obtienen a partir de monómeros polifuncionales por diversas reacciones de condensación, que consistía en la eliminación de alguna molécula pequeña como es el agua. Un ejemplo de estos polímeros por condensación son las poliamidas las cuales se forman a partir de diaminas y diácidos con la eliminación de agua: [2]



Donde R y R' son grupos alifáticos o aromáticos. La unidad en paréntesis en la fórmula es la poliamida que se repite varias veces en la cadena del polímero. [2]

Los **polímeros de adición** se clasificaron por Carothers como aquellos que son formados por monómeros sin que exista pérdida de alguna molécula pequeña. A diferencia de los polímeros de condensación, la unidad repetitiva en el polímero tiene la misma composición que el monómero. La mayoría de los polímeros por adición son formados por monómeros que contienen enlaces dobles entre dos carbonos, estos monómeros son llamados vinílicos ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ -). Los monómeros de vinilo se pueden hacer reaccionar con ellos mismos para formar polímeros mediante la conversión de sus dobles enlaces en enlaces saturados, por ejemplo:



Donde Y puede ser cualquier grupo sustituyente como hidrogeno, alquilo, arilo, éster, acido, cetona, éter o halógeno. El desarrollo de la ciencia de los polímeros ha crecido de tal forma que la clasificación original de Carothers no resulta del todo adecuada y deja mucho que desear, ya que se han sintetizados nuevos polímeros que no entran en la clasificación de Carothers, un ejemplo de ellos es el poliuretano, que es considerado un polímero de adición que posee la misma unidad repetitiva si sumas los monómeros que intervienen en la reacción. [2]

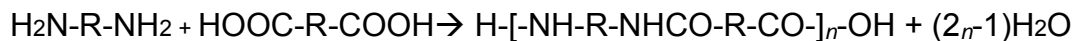
Posteriormente Flory en 1953 proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo al mecanismo de la polimerización, definiéndolos como polimerización en etapas y polimerización en cadena. [2]

Las características generales de la polimerización en etapas son las siguientes:

a) La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH<sub>2</sub>), etc y por lo general con eliminación de una molécula pequeña. [2]

b) El grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros forman parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella. [2]

c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímero de elevado peso molecular. A continuación se muestra un ejemplo de este tipo de reacción: [2]



Podemos resumir este tipo de polimerización [2] con los siguientes pasos:

1.- La polimerización transcurre mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento, que contiene un extremo activado hasta el momento de su terminación.

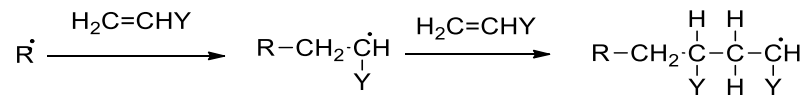
2.- La reacción transcurre sin pérdida de materia, por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica.

3.- En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción tiene una composición constituida por monómero y polímero de elevado peso molecular.

Por otra parte las características generales de la polimerización en cadenas son las siguientes:

La cadena polimérica es producida casi inmediatamente después de iniciada la reacción. Este tipo de reacción requiere para comenzar el ataque de algún iniciador, el cual debe tener un centro activo y puede ser un anión, catión o un radical libre ( $R^\cdot$ ). La reacción ocurre debido a la propagación del centro activo por la adición sucesiva de monómeros, usualmente durante un periodo corto de tiempo.

En este tipo de reacciones el monómero únicamente puede reaccionar con el centro activo y nunca con otra molécula de monómero (figura 1).



**Figura 1.1.** Polimerización en cadena.

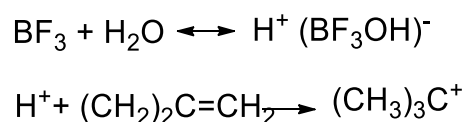
**Polimerización catiónica.** A diferencia de lo que ocurre en la polimerización radical, se tiene menos conocimiento de la cinética de las polimerizaciones catiónicas y, además, no es posible establecer un esquema cinético de validez general. La velocidad de polimerización es muy alta y depende de la polaridad del medio y es mayor en medios polares de alta constante dieléctrica. Debido a las dificultades en el control de la velocidad de reacción, la polimerización catiónica no es muy utilizada y sólo la síntesis de poliisobuteno y poliéteres virulicos tiene importancia industrial. [2]

La iniciación puede tener lugar por: Ataque de un catión que se adiciona al monómero. Por cesión de un electrón del monómero a un aceptor adecuado.

Por radiaciones con suficiente energía para romper el doble enlace C=C. [2]  
 En el primer caso se utilizan como iniciadores ácidos fuertes (ácido sulfúrico, ácido perclórico, etc.) y ácidos de Lewis (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, etc.) que forman compuestos iónicos de coordinación en presencia de HCl y H<sub>2</sub>O (cocatalizadores). A continuación, a modo de ejemplo, se muestra un esquema de la polimerización del isobutileno empleando trifluoruro de boro como catalizador y agua como cocatalizador. [2]

1) Iniciación:

El iniciador (catalizador) y el cocatalizador forman el complejo ácido que cede su protón al metileno cargado negativamente por efecto de los sustituyentes nucleófilos.

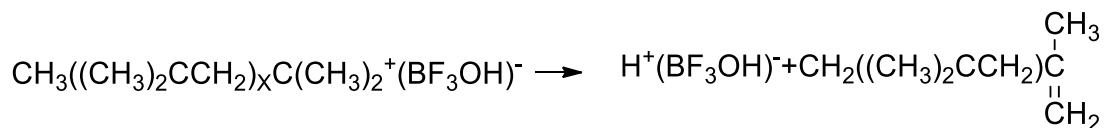


2) Propagación:

El catión formado activa otra molécula de monómero que se intercala entre ambos iones y, así, se produce el rapidísimo crecimiento del macroión por reacción en cadena hasta que se produce la desactivación. [2]

3) Terminación y transferencia:

La reacción de terminación puede tener lugar por reordenamiento del par iónico para dar una molécula de polímero con insaturación terminal, más el complejo original. [2]



En general, en la polimerización catiónica no suele darse una terminación verdadera. Es más corriente que la pérdida de actividad sea por transferencia de cadena según los siguientes modos: [2]

- Transferencia protónica al monómero. Esta reacción es tan frecuente que muchas veces suele determinar el grado de polimerización que alcanza el polímero sintetizado.
- Transferencia al disolvente sobre todo si éste es un haluro o un hidrocarburo aromático.

La polimerización catiónica es muy sensible a las impurezas. De hecho, aunque en su mecanismo no suelen darse etapas de terminación, la actividad no se mantiene indefinidamente, sino que desaparece consumida por las impurezas, incluso si éstas se encuentran en proporciones inferiores a los límites detectables analíticamente.

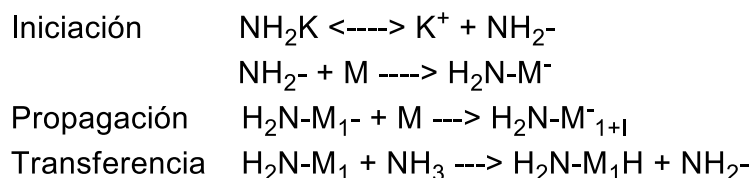
En la **polimerización aniónica**, lo mismo que en la catiónica, no es factible establecer un esquema cinético que sea de validez general, puesto que el mecanismo de reacción depende del sistema. [2]

La etapa de iniciación consiste en la formación de un carbanión a partir del doble enlace que se puede obtener de dos maneras: [2]

a) Por ataque de un compuesto básico que contiene un anión ( $B^-$ ) capaz de adicionarse al doble enlace.

b) Por transferencia electrónica de un agente dador al monómero, tal como un metal alcalino, que cede un electrón al doble enlace. El metal alcalino suele emplearse disuelto en amoníaco líquido.

Como ejemplo vamos a considerar la polimerización del estireno en amoníaco líquido usando  $NH_2K$  como iniciador:



Como se puede observar no existe etapa de terminación en este tipo de polimerizaciones. Ahora bien, en ciertos casos no hay siquiera reacción de

transferencia con el disolvente o con sustancias extrañas que desactiven el macroión. [2]

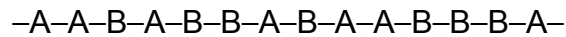
Este fenómeno se produce cuando se utilizan compuestos organolíticos como iniciadores, monómeros hidrocarbonados como estireno y butadieno y la polimerización se desarrolla en disolventes hidrocarbonados como ciclohexano y benceno. En estos casos, si se emplean reactivos muy puros, la reacción continúa hasta que se consume el monómero, quedando cadenas que mantienen su actividad durante mucho tiempo de manera que, si se adiciona monómero más tarde, la reacción continúa; por este motivo se dice que los polímeros están “vivos”. [2]

**Copolimerización.** Los polímeros descritos hasta el momento pueden considerarse como homopolímeros ya que están formados por unidades constitucionales repetitivas idénticas. En este punto es muy conveniente aclarar que los polímeros de condensación, aun cuando se forman por la reacción entre dos monómeros, son homopolímeros y la unidad constitucional repetitiva es la resultante de esta reacción. Sin embargo, cuando se polimerizan dos o más monómeros diferentes se obtiene un copolímero, es decir un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena. Al proceso de polimerización simultánea de estas mezclas de monómeros se le conoce como copolimerización. Por medio de la copolimerización se pueden obtener polímeros polifuncionales con propiedades que difieren de las que tendrían ambos homopolímeros por separado.

Por otra parte también se pueden obtener una gran variedad de estructuras, ya que las unidades de los monómeros pueden distribuirse en diferentes formas, dependiendo de la técnica y los monómeros empleados. [2]

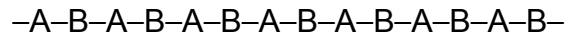
Estos copolímeros pueden clasificarse de la siguiente manera: [2]

a) Copolímeros al azar. Los dos radicales pueden adicionarse a cualquiera de los monómeros y formar un copolímero con unidades de A y B distribuidas aleatoriamente, es decir los monómeros pueden seguir cualquier orden. [2, 10]



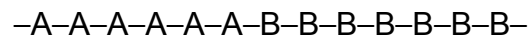
Un ejemplo de este tipo de copolímero se consigue cuando se copolimerizan estireno y butadieno y que bajo ciertas condiciones de polimerización produce un elastómero sustituto del caucho. [2, 10]

b) Copolímeros alternantes. El radical libre en crecimiento, que termina en una de las unidades, tiende a adicionarse al monómero opuesto y por ende los monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.



El saran (policloruro de vinilideno) es un polímero alternante, producto de la copolimerización del cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno (1,1-dicloroetileno), y que se usa comercialmente como una película para envolver alimentos.

c) Copolímeros en Bloque: En vez de tener una distribución mezclada de las dos unidades, el copolímero puede estar formado por secuencias largas de un monómero unidas a secuencias del segundo y éstas se distribuyen a lo largo de la cadena formando bloques de diferentes tamaños. Bajo condiciones particulares de polimerización, se pueden obtener polímeros dibloque A-B, que están formado por un solo bloque de cada secuencia o tribloques AB-A o A-B-C formados por dos o tres tipos de monómeros. [2, 10]



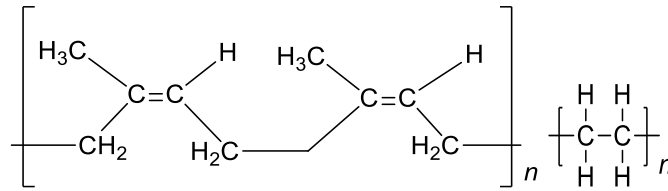
d) Copolímeros de injerto. La cadena principal de las macromoléculas está formada por un tipo de unidad estructural, pero presenta ramificaciones laterales formadas por cadenas que tienen unidades repetitivas del otro tipo, que aparecen como injertadas en la cadena principal. [2, 10]

Estas clases de copolímero son comúnmente preparados de prepolímeros que poseen grupos funcionales a lo largo de la cadena y que pueden ser activados





elastómeros, plásticos, adhesivos, etc. Y cada una de estas familias están divididas en subgrupos. [3]

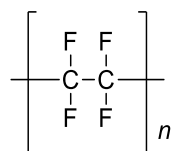


**Figura 1.2.** Caucho natural (cis -1,4-poliisopreno) y Polietileno (PE).

### 1.1.3 Clasificación por la configuración de sus cadenas.

Los polímeros poseen distintas características dependiendo su estructura configuracional, estas depende en su mayoría de la forma en que están distribuidas las cadenas, en muchos casos los polímeros con estructuras lineales poseen buenas propiedades mecánicas si los comparamos con sus análogos ramificados, tal es el caso del polietileno. De la misma forma si comparamos todos los polímeros que tengan análogos encontraremos que sus propiedades cambiarán debido a su estructura.

a) Lineales. Consisten en una larga cadena de átomos que carece de ramificaciones agregadas a la cadena principal. Son generalmente solubles, en estado sólido y a temperatura ambiente existen como elastómeros, materiales flexibles o termoplásticos semejantes al vidrio. [2]

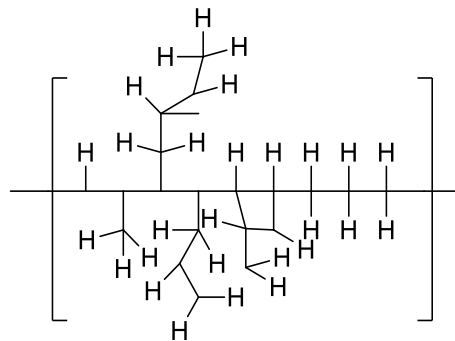


**Figura 1.3.** Politetrafluoroetileno (PTFE).

b) Ramificados. Se pueden visualizar como polímeros lineales con ramificaciones agregadas a la cadena principal, son generalmente solubles, siendo muy similares a los polímeros lineales en varias de sus propiedades. Sin

embargo, se pueden distinguir de los polímeros lineales por su menor tendencia a cristalizar o por su diferencia de viscosidad en disolución. Los polímeros ramificados pueden hincharse en ciertos disolventes y no disolverse completamente. [2]

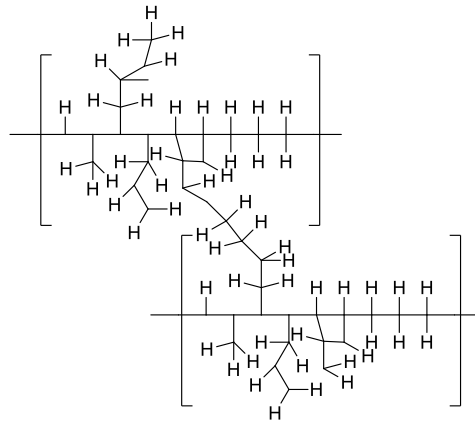
Los polímeros ramificados se forman a partir de monómeros trifuncionales para poder generar subcadenas perpendiculares a la cadena principal (figura 1.4).



**Figura 1.4.** Polietileno de baja densidad (LDPE).

c) Entrecruzados. Estos polímeros muestran enlaces entre las cadenas poliméricas (figura 7). Generalmente se hinchan en presencia de disolventes que normalmente solubilizan a los polímeros lineales. Es decir, su insolubilidad es un criterio que se utiliza para definir si el producto de una polimerización es o no entrecruzado. [2]

La capacidad que tiene un polímero para hincharse es dependiente del grado de entrecruzamiento. Si el grado de entrecruzamiento es elevado el material puede ser rígido y de alta temperatura de fusión. El entrecruzamiento favorece las propiedades elastoméricas. [2]



**Figura 1.5.** Polietileno de baja densidad entrecruzado (LDPE).

Existen otros tipos de configuraciones para los polímeros como lo son: dendrímeros, ciclolineales, de escalera y ciclo matriciales, pero los más comunes son los antes mencionados.

#### **1.1.4 Peso molecular en los polímeros.**

Otra forma de clasificar a los polímeros es según su peso molecular. Los polímeros pueden poseer bajo, alto y ultra alto peso molecular. Estos pesos moleculares varían de los miles hasta millones g/mol.

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable. [71]

Así, en la mayoría de los casos, es únicamente para un determinado intervalo de pesos moleculares, donde una dada propiedad de un polímero será óptima para una aplicación particular. Por todo ello el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización. [71]

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros

homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos. [71]

En virtud de lo anterior, para los polímeros, solo es posible determinar un peso molecular promedio, de un peso estadístico relativo a todas las moléculas presentes en la muestra. El valor promedio del peso molecular se puede indicar mediante una expresión del tipo:

$$M_{\text{promedio}} = \sum n_i M_i \quad (1)$$

Donde  $n_i$  es el número de moléculas con un grado de polimerización dado y  $M_i$  es el peso molecular correspondiente a dicha fracción. Al aplicar esta ecuación nos encontramos que se puede utilizar o la fracción en número ( $n_x$ ) o bien la fracción en peso ( $w_x$ ), obteniéndose por lo tanto pesos moleculares diferentes: el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso. Quedando la ecuación (1) modificada para cada caso de la siguiente forma:

$$M_n = \sum n_x M_x \quad (2)$$

$$M_w = \sum w_x M_x \quad (3)$$

Donde,  $M_n$  corresponde al peso molecular promedio en número y  $M_w$  al peso molecular promedio en peso. Existen varios métodos para la determinación experimental del peso molecular promedio. Como estas técnicas tienen fundamentos distintos, los pesos moleculares medidos son diferentes. Un ejemplo de estas técnicas son las medidas de viscosidad para determinar el peso molecular de polímeros. [71]

La utilidad de la **viscosidad** de una disolución como medida del peso molecular de un polímero, ha sido demostrada por Staudinger (1930) en sus primeros trabajos. La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular

son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas. [13]

Las medidas de la viscosidad de una disolución corrientemente se realizan por comparación del  $t$ , tiempo de flujo, requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo,  $t_0$ , para el disolvente. A partir de  $t$ ,  $t_0$  y de la concentración de soluto, se obtienen varias magnitudes cuyas ecuaciones definitorias y nombres se mostraran a continuación:

**Viscosidad relativa:**  $n_r = n/n_0 \approx t/t_0$

**Viscosidad específica:**  $n_{sp} = n_r - 1 = (n - n_0) / n_0 \approx (t - t_0) / t_0$

**Viscosidad reducida:**  $n_{red} = n_{sp} / c$

**Viscosidad inherente:**  $n_{inh} = (\ln t/t_0) / c$

**Viscosidad intrínseca:**  $[\eta] = (n_{sp}/c)_{c=0} = [(\ln n_r)/c]_{c=0}$

Las unidades de la viscosidades se dan en g/dL o g/100 mL.

La **viscosidad intrínseca**  $[\eta]$  es independiente de la concentración en virtud de la extrapolación a  $c=0$ , pero es una función del disolvente utilizado. La **viscosidad inherente** para una concentración específica, corrientemente 0.5 g/dL, se utiliza algunas veces como una aproximación de  $[\eta]$ . [13]

La viscosidad de una disolución diluida se mide en viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde. El último posee la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de disolución en el viscosímetro; se pueden realizar medidas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por diluciones sucesivas. [13]

Para lograr una precisión muy elevada, se deben observar las siguientes precauciones: las medidas de viscosidad deben realizarse en un baño a temperatura constante, regulado por lo menos hasta  $\pm 0.02$  °C; el tiempo de flujo debe ser normalmente largo (con preferencia mayor de 100 seg.) para minimizar las correcciones necesarias que se aplican a los datos observados.

Para precisar en la extrapolación a  $c=0$ , la concentración de la disolución se restringe al intervalo en el que las viscosidades relativas están situadas entre 1.1 y 1.5. [13]

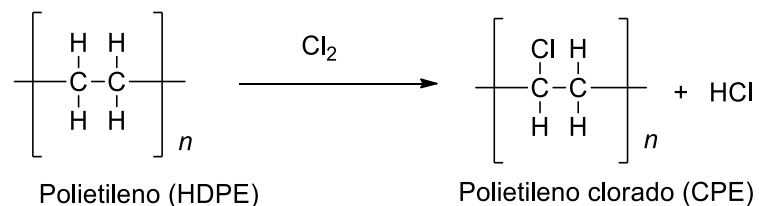
## 1.2 Modificación química de polímeros.

La modificación química de polímeros se suele pasar por alto, aunque es un área compleja en la ciencia y la tecnología de polímeros. Se requiere la combinación de diversas áreas de especialización para conocer las condiciones en las cuales se llevará a cabo la modificación, estas áreas engloban los conceptos básicos de la química de polímeros, cinética de la reacción, la termodinámica y la reología entre muchas otras. [4]

La pregunta es ¿Por qué modificar un polímero? Un polímero se modifica con el fin de:

- 1.- Mejorar las propiedades de un polímero inicial (Físicas, térmicas, mecánicas y ópticas)
- 2.- Generar un nuevo polímero que resulte imposible obtener por otras vías.
- 3.- Obtener estructuras deseadas para aplicaciones específicas.

Como se muestra, resulta bastante útil modificar un polímero ya que podemos obtener una variedad de nuevos polímeros con distintas estructuras y propiedades partiendo de uno solo. Un ejemplo de un polímero modificado es el Polietileno clorado (CPE) el cual es obtenido a partir del polietileno de alta densidad.



**Figura 1.6.**Cloración del Polietileno.

Este nuevo polímero contiene propiedades diferentes al polímero base (HDPE), El polietileno de alta densidad posee un punto de fusión aproximado a

135 °C dependiendo del grado de polimerización y es usado para la fabricación de cubetas, juguetes y envases, esto debido a su buena resistencia mecánica pero al exponerlo al fuego se derrite con facilidad. La cloración del polietileno se realiza en un rango de 25 a 42% en peso. Cuanto mayor sea el porcentaje de cloro en el polietileno, mayor es su resistencia a la flama, esto resulta útil para la fabricación de trajes contra fuego, en cambio sí se hicieran trajes solo con polietileno de alta densidad sería imposible que resistieran el fuego.

Por otra parte sabe que los polímeros sufren las mismas reacciones que sus homólogos de bajo peso molecular, usualmente asumiendo que la reactividad de un grupo funcional en un polímero y en una molécula pequeña es la misma, sin embargo en muchas ocasiones se han observado cambios en la velocidad de reacción y en la conversión en reacciones de materiales poliméricos que difieren con su homólogo de bajo peso molecular. [2,10]

Para que ocurra una reacción química los dos grupos orgánicos deben sufrir colisiones, esta interacción es más viable si los dos grupos cuentan con cierta movilidad y se encuentran en la misma fase. Se pueden mejorar las condiciones de reacción si el polímero se encuentra en disolución. [10]

Las moléculas del polímero en disolución generalmente se presentan como rollos conformados aleatoriamente, por lo que si la concentración general de la solución es elevada, es esencialmente cero en la superficie; en lo observado una mayor concentración general no afecta la velocidad de reacción de un polímero. [2,10]

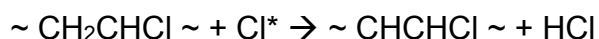
La mayoría de estas modificaciones se realizan a altas temperaturas y presiones respecto a la temperatura ambiente. Muy pocas veces se pueden realizar bajo condiciones suaves.



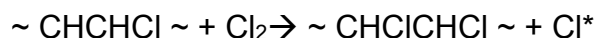
### 1.2.1 Ejemplos de modificación química.

A continuación se mencionaran diferentes tipos de modificaciones de polímeros.

Polímeros hidrocarbonados. Para la modificación de la estructura de un polímero hidrocarbonado saturado se requieren tratamientos con compuestos reactivos halogenados. La cloración del polietileno como antes se mencionó y el Policloruro de Vinilo son las reacciones de halogenación más frecuentemente usadas en la industria. Estos polímeros son clorados ya sea en una dispersión acuosa o disueltos en tetraclorometano. La distribución de los átomos de cloro a lo largo de la cadena macromolecular depende de las condiciones experimentales. La cloración es una reacción en cadena radical que procede a través de la repetición de ciclos de la transferencia de un átomo de cloro a un enlace C-H. [12]

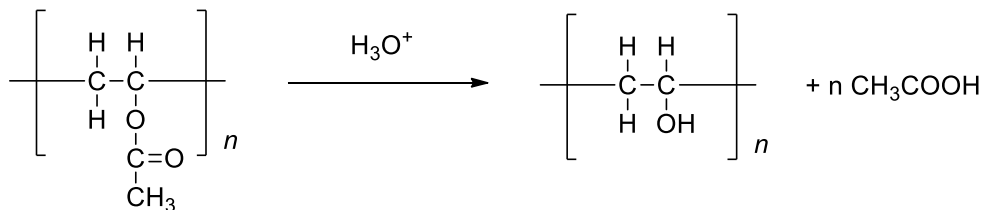


La reacción subsecuente es el la formación del radical:



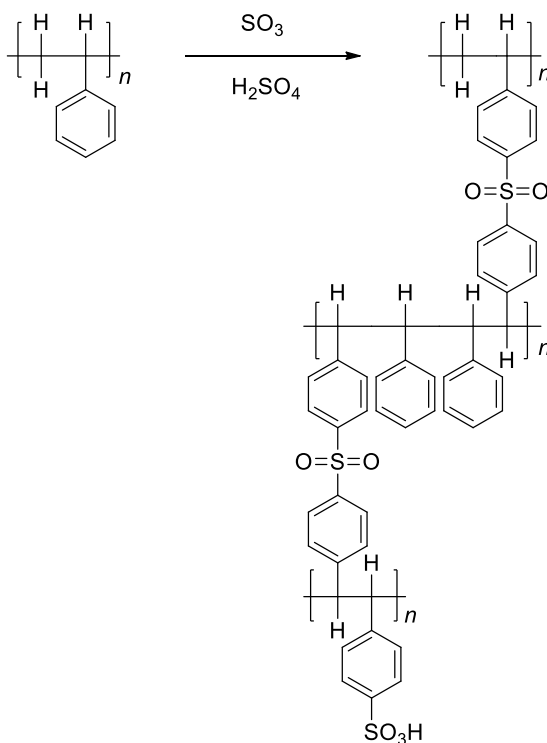
El átomo de cloro regenerado empieza una nueva propagación y la cadena empieza a reaccionar hasta que todos los radicales desaparecen. La terminación ocurre mediante reacción cruzada de átomos de cloro y radicales alquilo. En la reacción también se forma un gel de polímero entrecruzado que es insoluble. [12]

Reacciones de heteroátomos de grupos laterales. La presencia de oxígeno unido a una cadena de hidrocarburo en la forma de un éster, éter, carbonilo o grupos hidroxilo incrementa considerablemente la reactividad de una macromolécula. Desde un punto de vista para aplicaciones prácticas se puede mencionar la síntesis del alcohol polivinílico donde se modifica el poliacetato de vinilo al hidrolizarse sus grupos ésteres. [12]



**Figura 1.7.** Reacción de modificación del poliacetato de vinilo.

Por otra parte también existen los polímeros que contienen grupos aromáticos, estos experimentan todas las reacciones características del benceno, como son cloración, sulfonación, alquilación y halogenación [10, 11]. Un ejemplo de estos polímeros es el poliestireno que sufre la reacción de sulfonación, que es usada para la elaboración de detergentes, emulsificantes y agentes dispersantes:

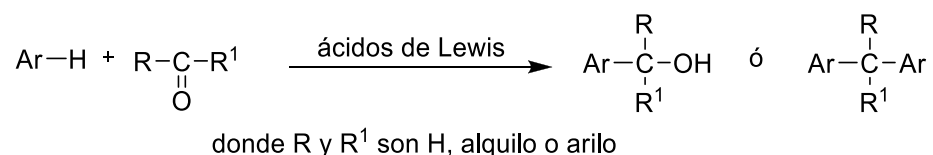


**Figura 1.8.** Reacción de modificación química del poliestireno.

Estos son solo algunos ejemplos de modificación química de polímeros las cuales son empleadas en su mayoría de forma industrial con el propósito de obtener características deseadas para diversas aplicaciones.

### 1.3 Reacción de polihidroalquilación superelectrofílica.

Existen en la actualidad una gran cantidad de reacciones de polimerización, una ellas son las policondensaciones, entre ellas se encuentra la polihidroalquilación. Se sabe que condensación de cetonas y aldehídos con compuestos aromáticos catalizada por ácidos es conocida como reacción de hidroalquilación. [5]



**Figura 1.9.** Reacción de hidroalquilación.

La hidroalquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática del tipo de Friedel-Crafts. Esta reacción ha sido empleada en la preparación de colorantes y pigmentos, y varios monómeros [5] además de polímeros basados en formaldehído, por ejemplo: la resina de fenol-formaldehído, conocida como “bakelita”, primer polímero sintético.

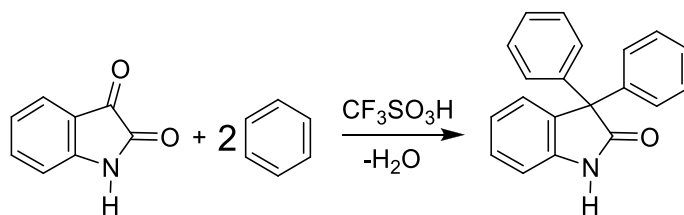
Se cree que la reacción de hidroalquilación procede a través de intermediarios electrofílicos siendo catalizada por ácidos de Lewis. [6]

En las últimas dos décadas el progreso en el ámbito científico se ha visto reflejado, entre otras cosas, por el avance realizado en el área de las reacciones electrofílicas. G. Olah, premio Nobel de Química en 1994, demostró que este tipo de reacciones pueden ser catalizadas por superácidos creando así el concepto de superelectrófilos para referirse a ciertas especies electrófilas con una alta reactividad en un medio superácido, como los dicationes. [6]

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos, es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido como el ácido metansulfónico o trifluorometansulfónico, definidos como ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico al 100% (superácidos).

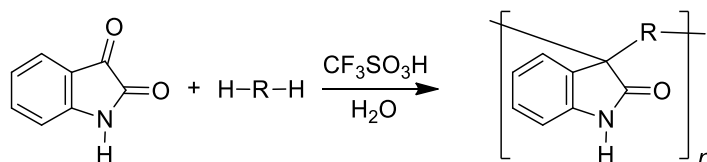
La aplicación de los superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Crafts como en hidroalquilaciones ha sido muy exitosa. [7]

Olah ha demostrado que la isatina, que contiene dos grupos carbonílicos como parte del heterociclo, reacciona con benceno para dar 3,3'-difeniloxaindol con un alto rendimiento, siendo catalizada por el ácido trifluorometansulfónico ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ).



**Figura 1.8.** Reacción de isatina con benceno.

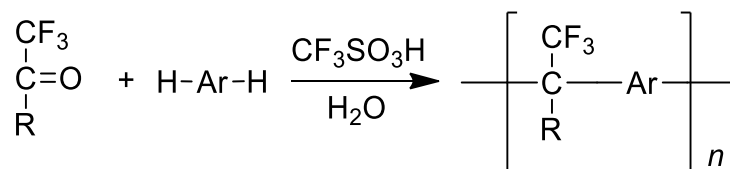
Recientemente en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México se ha descrito la utilización de esta metodología de activación superelectrofílica para la preparación de polímeros del tipo de poliarilenoisatindoles [7, 8, 9].



donde  $\text{H-R-H}$  = Monómero aromático

**Figura 1.9** Reacción de isatina con benceno.

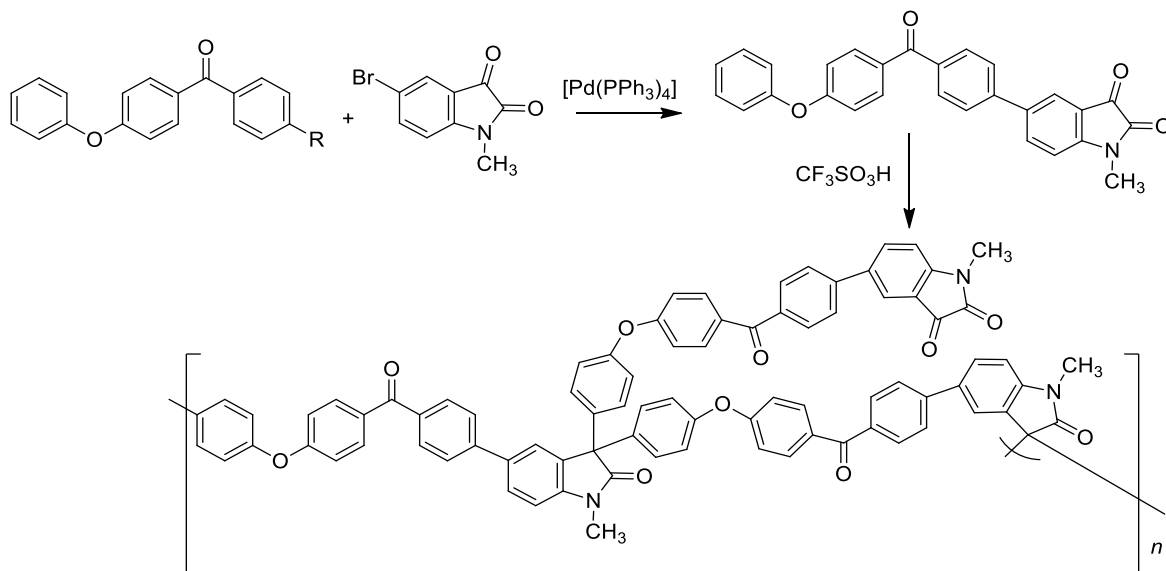
Algunos de estos nuevos polímeros sintetizados por reacciones de polihidroalquilación han sido publicados, del tipo fluoropolímeros [72] los cuales usan compuestos fluorados y aromáticos, esta combinación de monómeros brinda a este tipo de polímeros una alta termoestabilidad así como un alto peso molecular, la síntesis se muestra en la figura 1.10.



**Figura 1.10** Reacción de fluoropolímero.

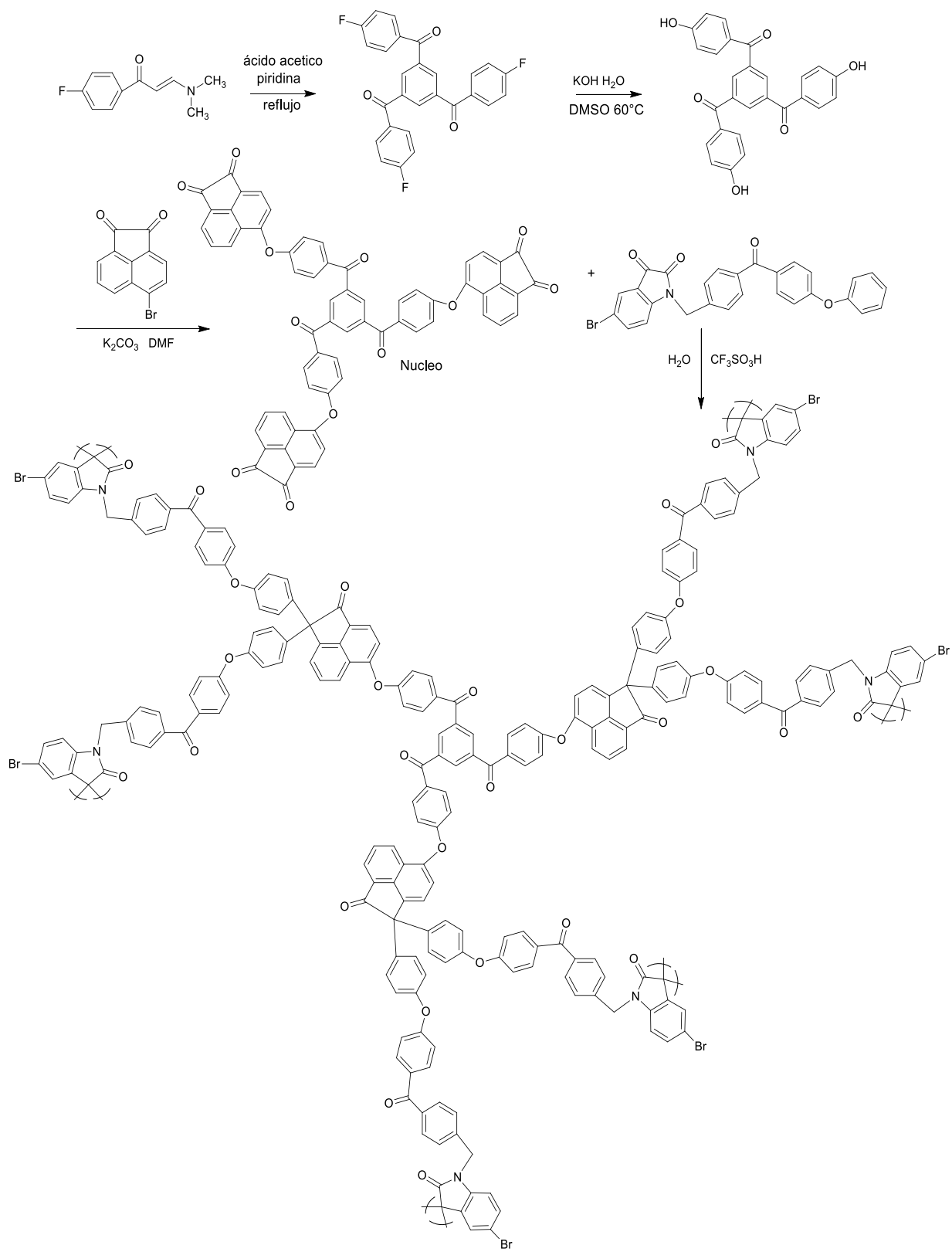
El Dr. Mario Smet publicó un artículo [74] donde se llevó a cabo la modificación química de polímeros hiper-ramificados, donde se usan monómeros derivados de isatina y monómeros aromáticos como se muestra en la figura 1.11.

Estos tipos de polímeros como se mencionó anteriormente emplean monómeros comerciales, esto permite hacer una amplia selección de monómeros con grupos altamente reactivos, los cuales pueden sufrir modificaciones químicas, esto abre la posibilidad de crear nuevas estructuras poliméricas. Algunos artículos han reportado la modificación química en polímeros sintetizados por polihidroxialquilación.



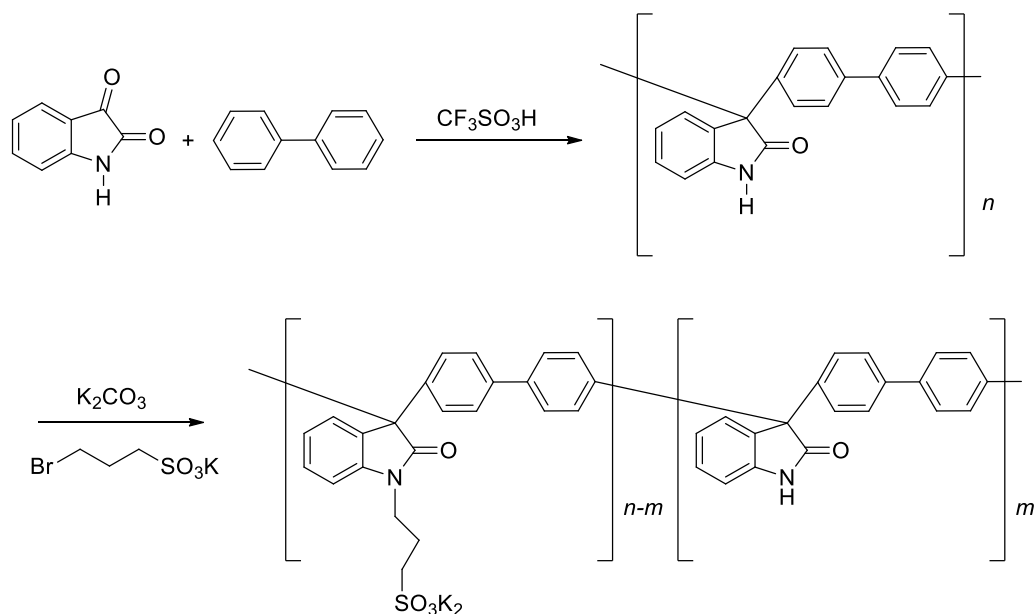
**Figura 1.11.** Polímero hiper-ramificado por policondensación superelectrofílica.

Otros artículos reportan polímeros hiper-ramificados [73], los cuales emplean síntesis de policondensación superelectrofílicas, usando compuestos carbonílicos y aromáticos para crear polímeros hiper-ramificados, como se muestra en la figura 1.12.



**Figura 1.12.** Polímero hiper-ramificado por policondensación superelectrofílica.

Otra publicación reciente [70] reportó la creación de nuevas estructuras poliméricas al modificar químicamente un polímero sintetizado por polihidroalquilación basado en la isatina y bifenilo, esta modificación no se realizó al 100%, pero se logró sintetizar un copolímero, la síntesis se muestra en la figura 1.13.



**Figura 1.13.** Modificación química de polímero basado en isatina y bifenilo.

Este polímero presentó una alta estabilidad térmica, su temperatura de descomposición está alrededor de 500° C, una aplicación viable para este tipo de polímeros es realizar membranas PEMFC (membrana de intercambio de protones para pilas de combustible).

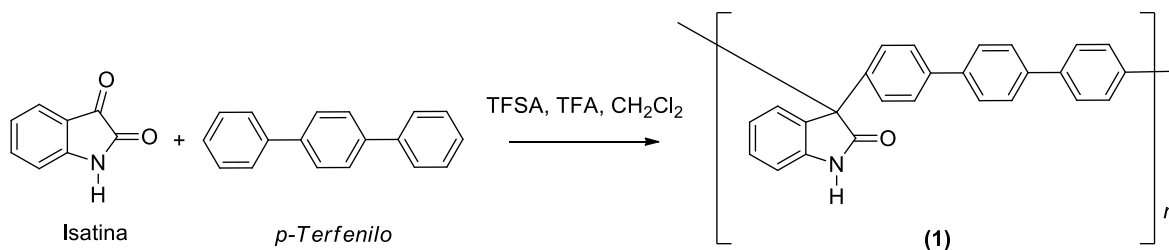
Como se mostró anteriormente existen varias publicaciones que utilizan este tipo de polimerización para la creación de nuevos polímeros. La mayoría de estos polímeros poseen buenas propiedades térmicas (alta  $T_g$ , gran termoestabilidad) y son solubles en varios disolventes comunes, además tienen alta selectividad y se pueden sintetizar a temperatura ambiente. Este método de síntesis nos permite crear nuevos polímeros usando monómeros comerciales siendo sintetizados a temperaturas suaves.

## 1.4 Justificación.

Este tipo de reacción de policondensación (polihidroalquilación) donde se usa un súper ácido como catalizador produce polímeros en un solo paso con altos rendimientos usando monómeros comerciales. La alta eficiencia de esta síntesis permite crear polímeros con alto y ultra alto peso molecular. Todo esto permite poder elaborar una gran cantidad de polímeros sin la pesada tarea de sintetizar los monómeros. En trabajos previos se reportó un polímero lineal con un alto rendimiento que usa pequeñas cantidades de catalizador para su síntesis debido a la alta reactividad del sistema, también posee alto peso molecular ( $M_w > 100,000$  gr/mol y  $\eta_{inh} = 1.44$  dL/g), alta termoestabilidad y Tg [9, 66], el problema de este polímero es su poca solubilidad, esto impide su caracterización. Este polímero (figura 1.15) cuenta con varios sitios reactivos de modificación química, los cuales son:

- Reacción de sustitución electrófila aromática (nitroación, sulfonación, halogenación, alquilación y acilación).
- Adición nucleófila y electrófila sobre el grupo carbonilo.
- Reacción de sustitución nucleofílica sobre el grupo amida.

Estos sitios reactivos nos abren la posibilidad de modificar su estructura y crear así una nueva gama de polímeros con buenas propiedades térmicas, de solubilidad y altos pesos moleculares.



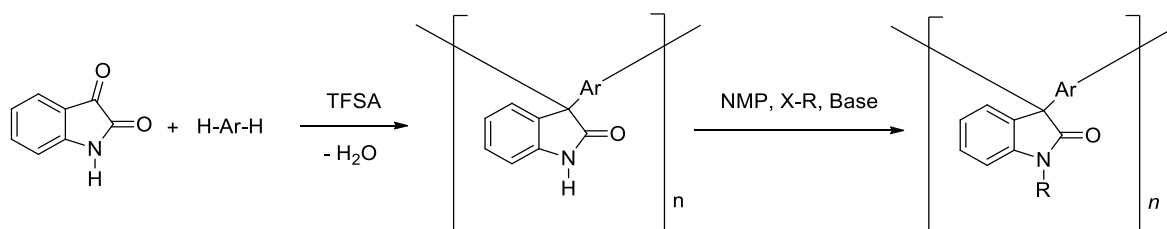
**Figura 1.14.** Reacción de isatina con *p*-terfenilo, [poli(oxindolterfenilileno)].

Cabe mencionar que no existen reportes de modificación química de polímeros de alto peso molecular. Este trabajo tiene como fin desarrollar una



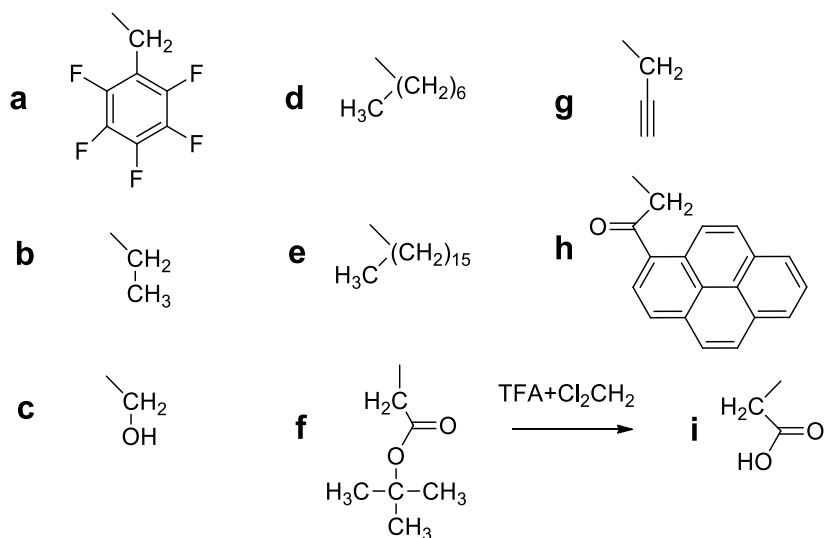
nueva gama de polímeros con diferentes grupos laterales a través de la modificación química del poli(oxindolterfenilileno) (**1**) en un solo paso usando condiciones suaves.

La modificación por la que se optó fue la reacción de sustitución nucleofílica sobre el grupo amida debido al bajo costo y comerciabilidad de los catalizadores y sustituyentes. Las modificaciones se realizarán sobre el grupo amida del polímero base (**1**) donde se insertarán de manera selectiva diferentes grupos laterales alquilo-arilo, la reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



**Figura 1.15.** Síntesis de modificación química del poli(oxindolterfenilileno).

Donde **R** es:



**Figura 1.16.** Grupos laterales en el polímero.

### 1.4.1 Ventajas de modificación química al agregar grupos laterales.

Al agregar grupos laterales al polímero **(1)** se busca cambiar su solubilidad, incrementar la termoestabilidad, y estudiar el comportamiento mecánico al agregar grupos laterales arilo y alquilo en su cadena principal.

Al agregar grupos alquilo se pretende incrementar la solubilidad del polímero, un problema que presenta el polímero base **(1)** es su poca solubilidad, esto permitirá hacer más fácil su caracterización y procesamiento, además de poder estudiar el comportamiento térmico y mecánico que estos grupos podrían influir en el polímero.

Por otra parte al agregar grupos arilo se busca conservar la termoestabilidad del polímero **(1)**, en este caso los grupos son considerados voluminosos, lo cual haría que el polímero a parte de soportar altas temperaturas pueda presentar buena permeabilidad y así se podrían buscar aplicaciones en el área de separación de gases.

Por lo anterior, se escogieron 3 sustituyentes con diferente tamaño de cadena alifática, el bromoetano, bromoheptano y bromohexadecano. El fin de variar el tamaño de la cadena alifática es conocer el comportamiento que presentará el aumento de volumen en el polímero **(1)** con sustituyentes semejantes y comparar los resultados.

También se buscaron tres sustituyentes voluminosos: 1-(bromoacetil)pireno, bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo y bromoacetato de tert-butilo con el propósito de estudiar el comportamiento que presentará el polímero al tener sustituyentes voluminosos en su cadena. Cabe mencionar que el bromoacetato de tert-butilo al hidrolizarse puede formar un ácido carboxílico lo que permitiría obtener una nueva estructura y poder buscar una aplicación en el área biomédica.

De igual forma se escogieron 2 sustituyentes diferentes a los anteriores, el formaldehído y el bromuro de propargilo, esto es para estudiar el efecto de estos sustituyentes sobre el polímero **(1)**.

## **1.5 Técnicas de caracterización.**

Las propiedades de los diferentes polímeros sintetizados se determinaron mediante las siguientes técnicas de caracterización:

### **1.5.1 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR).**

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Las muestras para el análisis de IR se prepararon por compresión. Se formaron pastillas mediante una prensa hidráulica. Todos los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de número de onda de  $\nu = 500\text{cm}^{-1}$  a  $\nu = 3700\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, en un FT-IR Nicolet 510P. [10]

### **1.5.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ (FT-RMN).**

La FT-NMR funciona con la muestra (espines nucleares) sometida a un campo magnético externo constante. Se irradia la muestra con un pulso electromagnético de muy corta duración en la región de las radiofrecuencias. La forma que suele usarse para este pulso es rectangular, es decir, la intensidad de la radiofrecuencia oscila entre un máximo y un mínimo que es constante mientras dura el pulso. Un pulso de corta duración tiene una cierta incertidumbre en la frecuencia (principio de indeterminación de Heisenberg). [10]

La descomposición de Fourier de una onda rectangular contiene contribuciones de una de todas las frecuencias. El pulso que se genera es por tanto policromático y cuanto más corto sea, es capaz de excitar un mayor rango de frecuencias. La aplicación de un pulso policromático en una región estrecha de la banda de radiofrecuencias (MHz) afecta a aquellos espines nucleares que resuenen en esa región. Un pulso policromático con una anchura en frecuencia de unos pocos kHz puede llegar a excitar simultáneamente sólo a los espines nucleares de un mismo tipo de núcleo atómico dentro de una molécula, por ejemplo, todos los núcleos de hidrógeno ( $^1\text{H}$ ). Antes del pulso el vector de polarización neta de cada uno de los espines nucleares se encuentra en situación de equilibrio alineado en la dirección del campo magnético. [10]

Durante el tiempo que se aplica el pulso, el pulso introduce un segundo campo magnético en una dirección perpendicular al campo principal del imán y el vector polarización realiza un determinado movimiento de precesión. Tras cesar el pulso, el vector polarización de todos los espines afectados puede formar un cierto ángulo con el eje del campo magnético principal. En este momento, los espines, comportándose como pequeños imanes polarizados, comienzan a precesionar con su frecuencia característica en torno al campo magnético externo, induciendo una pequeña corriente oscilante de radio frecuencia en una bobina receptora situada en las inmediaciones de la muestra. A medida que los núcleos van regresando poco a poco a la situación inicial de equilibrio alineados con el campo magnético principal, la señal detectada va disminuyendo de intensidad hasta hacerse cero. Esta caída de la señal se conoce como caída libre de la inducción (Free Induction Decay) (FID) y da lugar al espectro de RMN. [10]

La estructura de los polímeros obtenidos se analizó mediante su espectro de RMN-FT. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y DEPT fueron realizados utilizando espectrómetros Bruker Avance de 75, 200 y 300 MHz. Se prepararon disoluciones con una concentración de 0.070 g en 1 mL de disolvente deuterado. [10]

### **1.5.3 Pruebas de solubilidad de polímeros.**

En todos los casos se tomó 0.01 g de polímero y se buscó su solubilidad en 1 mL de disolvente esperando su disolución, luego de observarse se calentaron los que aún no se habían disuelto. Se usaron diferentes disolventes orgánicos para la realización de esta prueba. [10]

### **1.5.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).**

La termogravimetría es una técnica mediante la cual una muestra se pesa continuamente mientras es calentada a una velocidad controlada, la variación de peso frente a la temperatura da una curva denominada termograma, que proporciona información acerca de la estabilidad térmica del material, así como la estabilidad de los compuestos intermedios. [10]

Los sistemas usan una rutina computarizada de control de temperatura que de manera automática compara el voltaje de salida del termopar con una tabla de voltaje contra temperatura almacenada en la memoria de la computadora. Entre las aplicaciones del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas. [10]

Los análisis termogravimétricos se realizaron en atmósfera de nitrógeno y de aire, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, hasta 1000 °C. Se empleó un analizador térmico DuPont 951. [10]

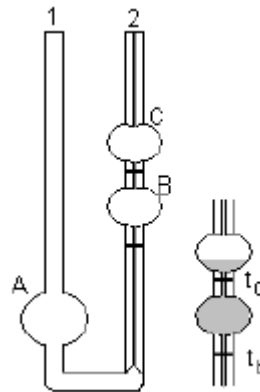
### **1.5.5 Medición de viscosidad inherente.**

Un método habitual de medida de la viscosidad de una disolución de polímero consiste en medir el tiempo que la disolución se toma para fluir entre dos marcas predeterminadas en un tubo capilar, bajo los únicos efectos de la gravedad. La viscosidad de una solución polimérica depende de las fuerzas de fricción entre las moléculas de disolvente, las del polímero y disolvente y también de las que se dan entre las moléculas del polímero. [10]

Se determinó la viscosidad inherente de los polímeros a través de un viscosímetro tipo Ubbelohde sumergido en un baño maría a temperatura constante de 25°C, el tiempo de caída de la disolución se midió con un cronometro manual. Primero se corrió un estándar con NMP y después se midieron las viscosidades de los polímeros disueltos. La fórmula que se empleó se muestra a continuación:

$$\eta_{\text{INHERENTE}} = \frac{\ln\left(\frac{t_{\text{DISOLUCIÓN}}}{t_{\text{DISOLVENTE}}}\right)}{C}$$

En donde  $t_{\text{DISOLUCIÓN}}$  es el tiempo que tarda la disolución del polímero disuelto en NMP en recorrer la distancia marcada ( $t_0-t_t$ ) en un viscosímetro tipo Ubbelohde, expresado en segundos,  $t_{\text{DISOLVENTE}}$  se refiere al tiempo que tarda en recorrer las marcas ( $t_0-t_t$ ) el estándar (NMP) y C es la concentración de la disolución del polímero en NMP en g/dL. [10]



**Figura 1.17.** Viscosímetro tipo Ubbelohde

### 1.5.6 Pruebas de tensión a los polímeros.

Esta prueba proporciona información sobre las propiedades mecánicas de los materiales tales como: módulo de elasticidad (E), límite elástico ( $\epsilon_E$ ), esfuerzo a la cedencia ( $\sigma_V$ ), esfuerzo a la rotura ( $\sigma_R$ ) y alargamiento a la rotura ( $\epsilon_R$ ). Esta prueba se utiliza para conocer la resistencia que presentan los materiales cuando son tensionados.

Esta prueba consiste en colocar una probeta entre dos mordazas de una maquina universal sometiendo la probeta a un estiramiento con una velocidad y esfuerzo constante hasta conseguir su ruptura. Al realizar la prueba se obtiene una gráfica de esfuerzo vs deformación a través de un software, donde se muestra el comportamiento que sufrió la probeta durante el ensayo de tracción. Es recomendable realizar varias pruebas del mismo material para obtener un resultado confiable.

# **Capítulo 2**

**Procedimiento experimental.**



## 2 Procedimiento experimental.

La parte experimental consistió en la síntesis de un polímero base así como la modificación de este polímero. Para sintetizar el polímero base se purificó uno de los dos monómeros (isatina) utilizados en la reacción, el cual se llevó a cabo por la vía de recristalización. Una vez obtenido el polímero base se modificó químicamente con ocho diferentes monómeros. Se sintetizó un polímero polifuncional al modificar el polímero base con 2 monómeros con una reactividad similar. Al final de la modificación de los polímeros se eligió un polímero con ciertas características para hidrolizarlo teniendo al final una cantidad de 10 estructuras diferentes al polímero base. Posteriormente se purificaron los diversos polímeros para así evaluarlos por distintos métodos de caracterización.

Se caracterizaron los polímeros por diferentes técnicas las cuales son: pruebas de solubilidad, espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  (RMN), para conocer la estructura química que poseía cada polímero.

Se realizaron además análisis termogravimétricos (TGA), con el propósito de conocer la influencia de los grupos laterales en el comportamiento térmico del polímero base (**1**). También se midió la viscosidad inherente de los polímeros sintetizados para tener una aproximación de sus pesos moleculares.

Además se llevaron a cabo pruebas de tensión así como pruebas de solubilidad, con el fin de estudiar el comportamiento mecánico que ocasionó la incorporación de cadenas laterales en el polímero base (**1**) y el cambio que presentó el polímero en su solubilidad.

Finalmente se optimizaron las condiciones de reacción para cada polímero, considerando la concentración del monómero, la temperatura de reacción, la acidez del medio, el orden en el que se adicionaron los reactivos, el tiempo de reacción y la estructura de los polímeros.

## 2.1 Materiales

Los reactivos comerciales utilizados para la síntesis y modificación del polímero base fueron los siguientes:

**Tabla 2.1.** Monómeros utilizados en la reacción de Polihidroalquilación.

Reactivos	M (gr/mol)	Densidad (gr/mL)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Pureza (%)	Proveedor
<i>p</i> -terfenilo	230.30	---	389	212	99.5	Aldrich
isatina	147.13	---	---	201	98.0	Aldrich

**Tabla 2.2.** Disolventes utilizados.

Disolventes	M (gr/mol)	Densidad (gr/mL)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Pureza (%)	Proveedor
diclorometano	84.93	1.330	40	-95	99.8	Aldrich
ácido trifluoroacético.	114.02	1.480	72	-15.4	99+	Aldrich
N-metilpirrolidona	99.13	1.028	204	-24	99.7	Aldrich
metanol	32.04	0.792	65	-97	99.8	Aldrich
etanol	46.07	0.789	78.3	-114	99.5	Aldrich

**Tabla 2.3.** Reactivos utilizados en la reacción de modificación.

Reactivo	M (gr/mol)	Densidad (gr/mL)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Pureza	Proveedor
bromuro de 2,3,4, 5,6-pentafluorobencilo	260.99	1.728	174	20	99	Aldrich
bromoetano	108.97	1.47	38.4	-119	99+	Aldrich
formaldehido	30.03	1.090	-21	-92	38	Aldrich
1-Bromoheptano	179.10	1.140	180	-58	99	Aldrich
1-bromohexadecano	305.34	0.999	190	17	97	Aldrich
bromoacetato de tert-butilo	195.05	1.321	97.8	---	98	Aldrich
bromuro de propargilo	118.96	1.335	89	---	80	Aldrich
1-(bromoacetil)pireno	323.18	---	130	---	97	Aldrich
ácido trifluoroacético.	114.02	1.480	72	-15.4	99+	Aldrich

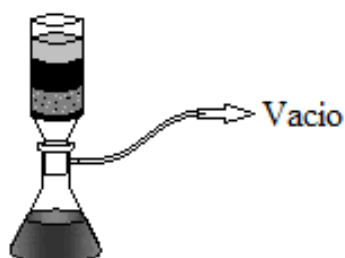
**Tabla 2.4.** Catalizadores utilizados.

Catalizador	M (gr/mol)	Densidad (gr/mL)	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Pureza (%)	Proveedor
ácido trifluorometanosulfónico	150.07	1.696	162	-40	98.0	Aldrich
carbonato de potasio	138.21	---	891	---	99+	Aldrich
2,2,6,6-tetrametilpiperidina	141.25	0.837	152	-59	99.0	Aldrich

## 2.2 Purificación de la isatina.

La Isatina ( $C_8H_5NO_2$ ) fue purificada por el método de cristalización empleando carbón activado y celita ( $SiO_2$ ). Las proporciones reactivo/disolvente utilizado se encuentra en la tabla siguiente:

La cristalización se llevó a cabo disolviendo 5.6 gramos de isatina en 112 mililitros de etanol con calentamiento, no sobrepasando su punto de ebullición ( $78.37\text{ }^{\circ}C$ ). Una vez que se obtuvo una disolución homogénea se agregó carbón activado y se filtró al vacío en un embudo que con anterioridad se rellenó con una capa de celita en su fondo. El embudo se sujetó a un matraz el cual estaba conectado al vacío como se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1.** Equipo de separación de la Isatina.

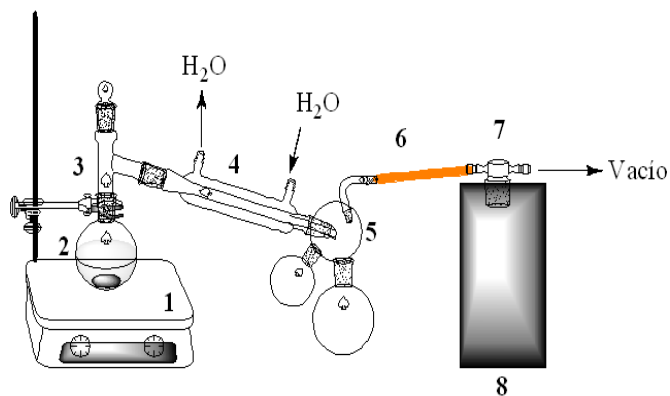
La disolución filtrada se dejó en reposo para que se diera el proceso de cristalización. Una vez formados los cristales se filtró la mezcla en la cual los cristales se dejaron secar al vacío por un periodo de 2 horas, posteriormente se secó la isatina a temperatura ambiente por un día. El rendimiento de la recrystalización fue de 89 % donde se obtuvieron 5 gramos de isatina, por último se guardó el producto en un frasco de vidrio.

### 2.3 Destilación de NMP (N-metil-2-pirrolidona).

La destilación de NMP se llevó a cabo en el sistema que se muestra en la figura 2.2. El equipo de destilación empleado fue conectado a una trampa (7) que fue sumergida en nitrógeno líquido, con el fin de evitar el paso de NMP destilada por el vacío y evitar daños en la bomba. También se usó grasa para sellar el equipo y obtener un mejor vacío.

Equipo:

- 1.- Parrilla eléctrica
- 2.- Matraz de bola de 500 mL
- 3.- Conector de dos bocas
- 4.- Refrigerante de Rosario
- 5.- Juego de conector de dos bocas con matraces de bola de 500 y 20 mL
- 6.- Manguera
- 7.- Dedo frío
- 8.- Dewar de nitrógeno.



**Figura 2.2.** Equipo de destilación

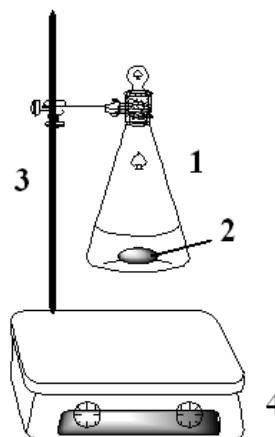
## 2.4 Síntesis del polímero basado en isatina y *p*-terfenilo(1).

La reacción de policondensación se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 100 mL con un agitador magnético. Se agregó en el matraz 5.6 g de isatina (0.038 mol), 8.0 g de *p*-terfenilo (0.034 mol), 48 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 24 mL de ácido trifluoroacético (TFA). Posteriormente se mantuvo en agitación por 5 minutos y se adicionó 17.01 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA).

La reacción se mantuvo en agitación por un periodo de 2 horas con 30 minutos. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. La reacción presentó un rendimiento del 96 % en peso y una viscosidad inherente de 1.88 dL/g.

El equipo empleado se muestra en la figura 2.3.

- 1.- Matraz Erlenmeyer de 100 mL
- 2.- Barra de agitación
- 3.- Soporte universal con pinzas
- 4.- Parrilla eléctrica.



**Figura 2.3.** Equipo de síntesis del polímero.

## 2.5 Síntesis de modificación química con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo (1-a).

La modificación química del polímero (1) con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.3 g del polímero (1) (0.835 mmol), después se agregaron 5 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó 0.25 mL de

2,2,6,6-tetrametilpiperidina (1.503 mmol) y por último 0.22 mL de bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo (1.503 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 94% en peso y una viscosidad inherente 1.31 dL/g.

## **2.6 Síntesis de modificación química con bromoetano (1-b).**

La modificación química con bromoetano se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.3 g del polímero (**1**) (0.835 mmol), después se agregaron 5 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó 0.92 g de  $K_2CO_3$  (6.682 mmol) y por último 0.49 mL de bromoetano (6.682 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 94% en peso y una viscosidad inherente 1.58 dL/g.

## **2.7 Síntesis de modificación química con formaldehído (1-c).**

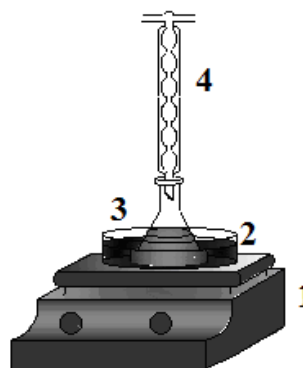
Para realizar la modificación con formaldehído se usó el sistema mostrado en la figura 2.4. El proceso comenzó disolviendo 0.2 g del polímero (**1**) (0.556 mmol) en 4 mL NMP en un matraz Erlenmeyer de 20 mL, posteriormente se colocó el matraz

en el baño de aceite a 90 °C, después agregó 0.4 mL de formaldehído (5.568 mmol) gota a gota. Para impedir que se evaporara el formaldehído se conectó el matraz a un tubo refrigerante con reflujo de agua.

La reacción se mantuvo en agitación constante por un periodo de 6 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 85 % en peso y una viscosidad inherente 1.69 dL/g.

Equipo:

- 1.- Parrilla eléctrica
- 2.- Baño de aceite
- 3.- Matraz de 20 mL
- 4.- Tubo refrigerante



**Figura 2.4.** Equipo de modificación con formaldehído.

## 2.8 Síntesis demodificación química con 1-bromoheptano

### (1-d).

La modificación química con 1-bromoheptano se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.25 g del polímero (1) (0.696 mmol), después se agregaron 5 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó 0.58 g de  $K_2CO_3$  (4.176 mmol) y por último 0.65 mL de 1-bromoheptano (4.176 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas.

El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3 El polímero obtenido presentó un rendimiento del 93.5 % en peso y una viscosidad inherente 1.52 dL/g.

## **2.9 Síntesis demodificación química con 1-bromohexadecano (1-e).**

La modificación química con 1-bromohexadecanose realizó en un matraz Erlenmeyer de 25 mL donde se adicionaron 0.3 g del polímero (1) (0.835 mmol), después se agregaron 10 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó 0.92gde  $K_2CO_3$  (6.668mmol) y por último2 mL de 1-bromohexadecano (6.668 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 48 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 90 % en peso y una viscosidad inherente 1.24 dL/g.

## **2.10 Síntesis de modificación química con bromoacetato de tert-butilo (1-f).**

La modificación química del polímero (1) con bromoacetato de tert-butilo se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.3 g del polímero (1) (0.835 mmol), después se agregaron 5 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó0.25 mL de 2,2,6,6 tetrametilpiperidina (1.503 mmol) y por último 0.22 mL de bromoacetato de tert-butilo (1.503mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con



etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 93 % en peso y una viscosidad inherente 1.29 dL/g.

### **2.11 Síntesis de modificación química con bromuro de propargilo (1-g).**

La modificación química del polímero (1) con bromuro de propargilo se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.3 g del polímero (1) (0.835 mmol), después se agregaron 5 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó 0.70 g de  $K_2CO_3$  (5.005 mmol) y por último 0.45 mL de bromuro de propargilo (5.005 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras color crema. El polímero obtenido se lavó en un vaso de precipitado con 100 mL de agua y 0.5 mL de ácido clorhídrico por 24 horas. Finalmente se purificó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 97 % en peso.

### **2.12 Síntesis de modificación química con 1-(bromoacetil) pireno (1-h).**

La modificación química del polímero (1) con 1-(bromoacetil) pireno se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.2 g del polímero (1) (0.556 mmol), después se agregaron 10 mL de NMP para disolverlo, una vez

disuelto el polímero se agregó 0.19 mL de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (1.113 mmol) y por último 0.36 g de 1-(bromoacetil) pireno (1.113 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras amarillas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 85 % en peso.

### **2.13 Síntesis de modificación química del polímero 1-f (1-i).**

La modificación química del polímero (1-f) se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.25 g del polímero 1-f (0.527 mmol), posteriormente se agregó una mezcla de 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con 3 mL de TFA.

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 48 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 99 % en peso y una viscosidad inherente 2.00 dL/g.

### **2.14 Síntesis de copolímero por modificación química (1-j)**

La síntesis del copolímero con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo y bromoacetato de tert-butilo se realizó en un matraz Erlenmeyer de 20 mL donde se adicionaron 0.3 g del polímero 1 (0.835 mmol), después se agregaron 5 mL de NMP para disolverlo, una vez disuelto el polímero se agregó 0.26 mL de 2,2,6,6 Tetrametilpiperidina (1.150 mmol). Por último se agregaron 0.12 mL bromuro de

2,3,4,5,6-pentafluorobencilo (0.751 mmol) y 0.12 mL de bromoacetato de tert-butilo (0.75177 mmol).

La mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se terminó en un vaso de precipitado con etanol en agitación constante formando fibras blancas. El polímero obtenido se lavó a reflujo en metanol y acetona caliente, posteriormente el polímero se secó a flujo de aire por 24 horas. El equipo empleado se muestra en la figura 2.3. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 70 % en peso y una viscosidad inherente de 1.30 dL/g.

## **2.15 Técnicas de caracterización.**

Las propiedades de los diferentes polímeros sintetizados se determinaron mediante las siguientes técnicas de caracterización:

### **2.15.1 Pruebas de solubilidad.**

Se tomó una muestra representativa de 0.001 gramos de los polímeros en un tubo de ensaye y se agregó 1 mL de los siguientes disolventes: Diclorometano, Cloroformo, Tetracloroetano, DCA, mezcla de TFA + Diclorometano, DMFA, NMP, DMSO, DMAAC, 1,4-Dioxano, THF, Ciclohexanona y piridina esperando su disolución, posteriormente se calentaron los que no se disolvieron para ver su comportamiento.

### **2.15.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).**

Se corroboraron los grupos funcionales de los polímeros obtenidos a través de espectroscopia de infrarrojo. Todos los análisis se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un intervalo de 600 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . El equipo utilizado fue el FT-IR Nicolet IS10 Thermo Scientific. Para la preparación de las muestras se uso una

prensa hidráulica a 900 psi de presión, donde se compactaba el polímero para obtener pastillas para realizar el análisis.

### 2.15.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$ (FT- RMN).

Para conocer la estructura de los polímeros se realizaron análisis de RMN para  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ . Las muestras estuvieron en fase líquida y se prepararon disolviendo 0.050 gramos de polímero en 1 mL de disolvente deuterado. En la tabla 2.10 se muestran los disolventes deuterados utilizados para cada polímero. Todos los análisis se realizaron en un equipo Bruker Avance 400 MHz.

**Tabla 2.5.** Disolventes deuterados para cada polímero.

Polímero	Compuesto Deuterado
1	Piridina- $\text{d}_5$
1-a	Cloroformo-d
1-b	Cloroformo-d
1-c	Piridina- $\text{d}_5$
1-d	Cloroformo-d
1-e	Tetracloroetano- $\text{d}_2$
1-f	Cloroformo-d
1-g	Cloroformo-d
1-h	Tetracloroetano- $\text{d}_2$
1-i	Piridina- $\text{d}_5$
1-j	Cloroformo-d

### 2.15.4 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis se realizó usando 6 mg de muestra de cada polímero en una atmósfera de aire y nitrógeno con una velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (temperatura ambiente) hasta llegar a  $800^\circ\text{C}$ . La prueba se llevó a cabo en el equipo TGA Q500, TA instruments.

### 2.15.5 Medida de viscosidad inherente.

Se prepararon 10 disoluciones de 20 mg de cada polímero en 10 mL de NMP. Para medir la viscosidad inherente se usó un viscosímetro tipo Ubbelohde sumergido en un baño maría a temperatura constante de 25°C, el tiempo de caída de la disolución se midió con un cronómetro manual. Primero se corrió un estándar con NMP y después se midieron las viscosidades de los polímeros disueltos. La viscosidad inherente se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{C}$$

Donde:

$\eta_{inh}$  = Viscosidad inherente (dL/g)

C = Concentración de la disolución (g/dL)

t = tiempo

$t_0$  = Tiempo que tarda en pasar el disolvente puro.

### 2.15.6 Formación de películas.

Se obtuvieron películas de los diferentes polímeros mediante la técnica de disolución-evaporación (casting). Se disolvieron 0.15 g de polímero en 3 mL de disolvente (cloroformo y N-Metil-2-pirrolidona destilada). La disolución se distribuye uniformemente en un dispositivo conformado por un anillo de vidrio que delimita el área y espesor, dependiendo del tipo de disolvente es el método de evaporación. Los polímeros disueltos en cloroformo se dejaron evaporar a temperatura ambiente por 24 horas, los disueltos en NMP se evaporaron a una temperatura constante de 90 °C por 48 horas.

**Tabla 2.6.**Disolventes empleados en los polímeros.

<b>Polímero</b>	<b>Disolventes</b>
<b>1</b>	NMP
<b>1-a</b>	Cloroformo
<b>1-b</b>	Cloroformo
<b>1-c</b>	NMP
<b>1-d</b>	Cloroformo
<b>1-e</b>	NMP
<b>1-f</b>	Cloroformo
<b>1-g</b>	Cloroformo
<b>1-h</b>	NMP
<b>1-i</b>	NMP
<b>1-j</b>	Cloroformo

### **2.15.7 Pruebas de tensión.**

Las pruebas de tensión se realizaron en una maquina universal marca INSTRON modelo 1125 a una velocidad estandarizada de 10 mm/min, a 20 °C y humedad relativa de 54%, donde se sometieron a tensión 2 películas de cada polímero. Las pruebas se llevaron a cabo en el laboratorio de pruebas mecánicas L-B-006 del Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la UNAM. Las dimensiones de las probetas fueron de 18 mm de largo y 10 mm de anchura. El espesor varió para cada polímero (0.050-0.356 mm).

# **Capítulo 3**

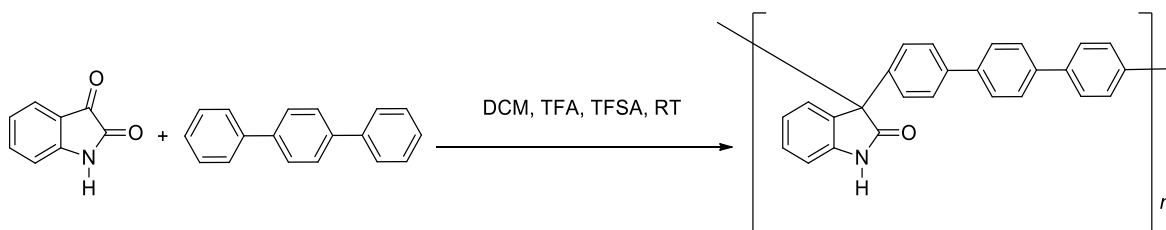
**Análisis y resultados.**

### 3 Análisis y resultados.

A continuación se presentaran los resultados obtenidos en la síntesis y evaluación de los polímeros obtenidos así como el análisis correspondiente para cada caso.

#### 3.1 Síntesis del polímero base (1).

Se llevó a cabo una reacción de policondensación con isatina y *p*-terfenilo usando como catalizador ácido trifluorometanosulfónico en una disolución de TFA y diclorometano en un periodo de 2.5 horas. El polímero presentó una estructura lineal con un rendimiento del 95% en peso y una viscosidad inherente 1.88 dL/g. El esquema de la reacción se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1.** Síntesis del polímero 1

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

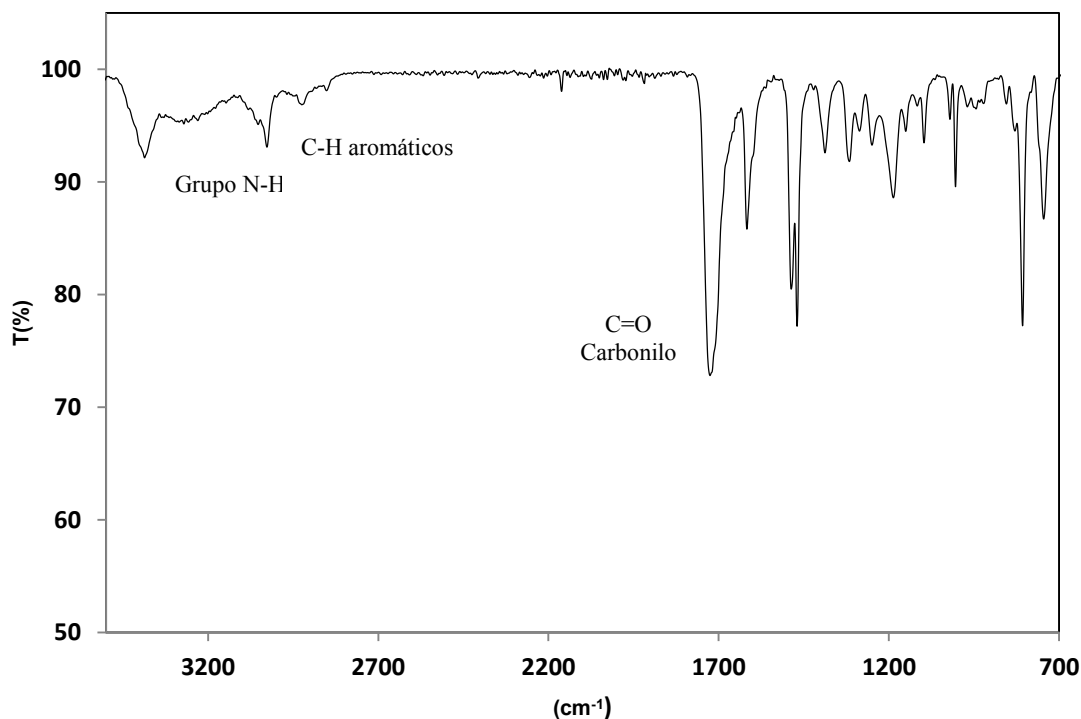
**Tabla 3.1.** Condiciones de reacción para el polímero 1.

	Isatina (mol)	<i>p</i> -terfenilo	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFA	TFSA
<b>1</b>	5.6 g (0.038)	8 g (0.034)	48 mL	24 mL	17 mL

Posteriormente se realizaron análisis de FT-IR y RMN con el fin de corroborar la estructura del polímero mostrado en la figura 3.1. El espectro de FT-IR se muestra en la figura 3.2. Se observó en el espectro las vibraciones correspondientes al enlace N-H (3389 cm<sup>-1</sup>) así como las vibraciones del enlace C=O (1725 cm<sup>-1</sup>) pertenecientes al grupo amida de la Isatina. También se



observaron las vibraciones correspondientes a los C-H aromáticos ( $3027\text{ cm}^{-1}$ ) y C-C aromáticos ( $1605\text{ cm}^{-1}$ ) pertenecientes a los anillos del *p*-terfenilo e isatina.

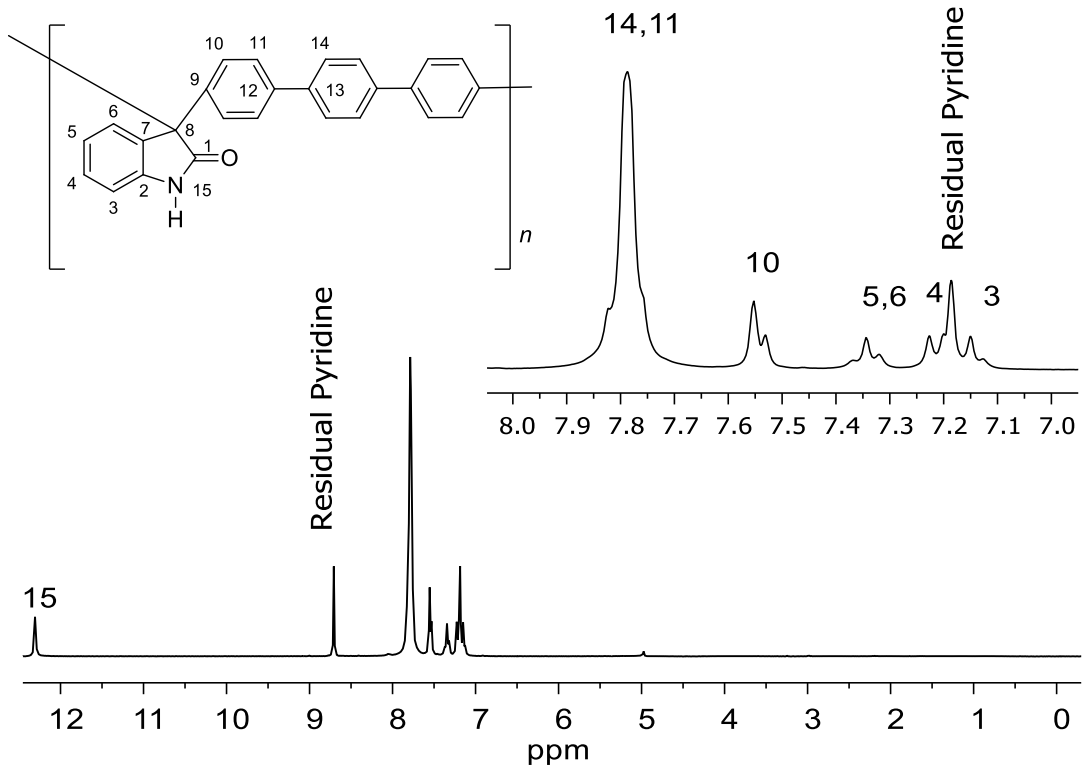


**Figura 3.2.** Espectro FT-IR polímero 1.

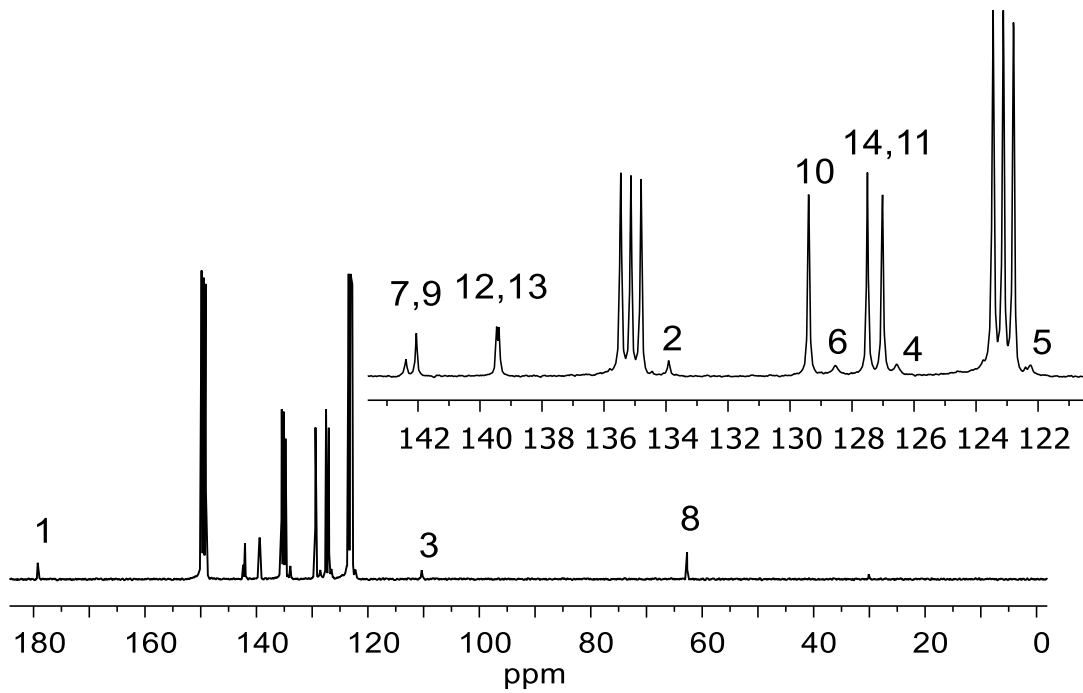
Al analizar el espectro de RT-IR se supuso que la estructura correspondía al polímero **1** (figura 3.1). Para poder determinar que la estructura fuese realmente la propuesta se realizaron análisis de RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  (figura 3.3) se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos (7.1-7.9 ppm) del *p*-Terfenilo y el protón de la amida (12.2 ppm) perteneciente a la isatina.

Por otra parte en el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  (figura 3.4) se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (179 ppm). Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12 y 13) de carbonos cuaternarios. Al hacer el análisis de los 2 espectros se confirmó la estructura lineal supuesta por el FT-IR antes mostrada.



**Figura 3.3.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero 1 (Piridina- $\text{d}_5$ ).

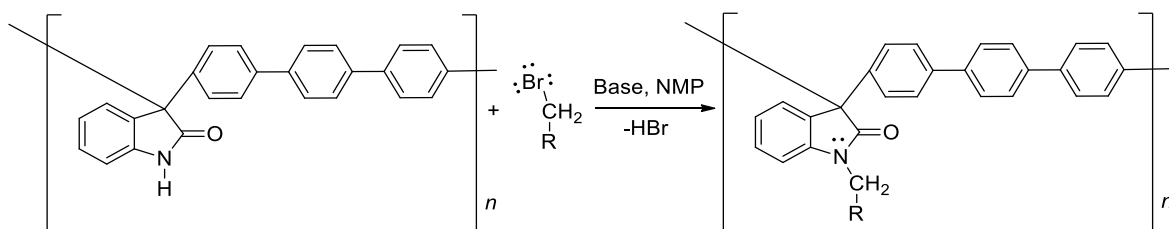


**Figura 3.4.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero 1 (Piridina- $\text{d}_5$ ).

### 3.2 Modificación química del polímero base (1).

La finalidad de la modificación química a partir del polímero 1 fue mejorar sus propiedades y a su vez obtener una nueva gama de nuevos polímeros con estructuras y características únicas.

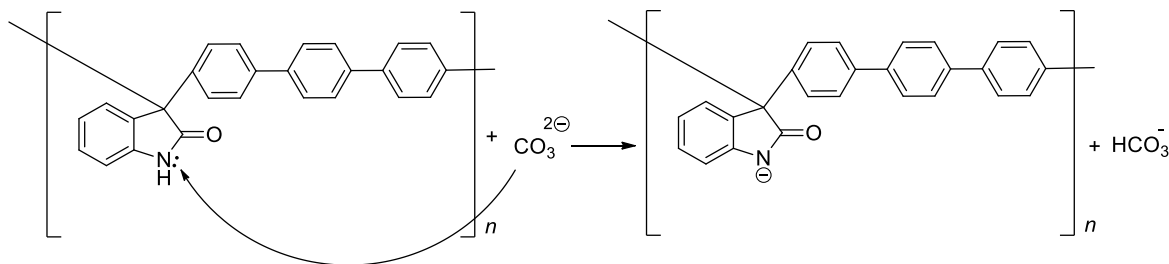
Para realizar la modificación química del polímero base se propuso la siguiente reacción:



**Figura 3.5.** Modificación química del polímero 1.

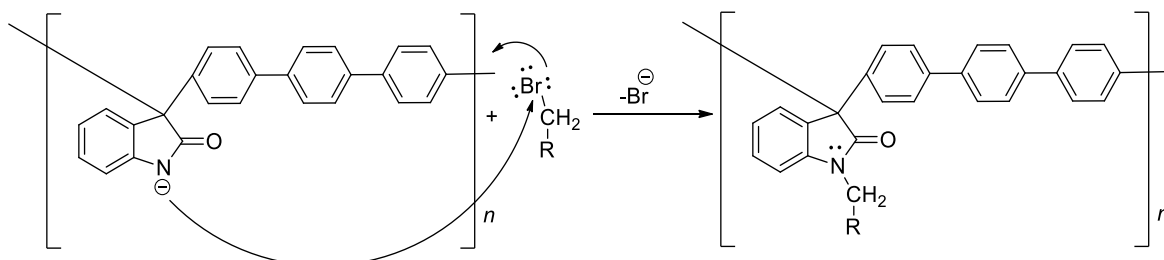
Este tipo de reacción se conoce como sustitución nucleofílica, y se realiza en 2 pasos:

El primer paso es la desprotonación de la amida cíclica (figura 3.5.1), donde se forma un intermediario nucleófilo mucho más fuerte, en este sentido se favorece la reacción de sustitución.



**Figura 3.5.1.** Sustitución nucleofílica, primer paso.

El segundo paso ocurre cuando la amida cíclica en forma de base, ataca al carbono del hidrocarburo bromado, el bromo es un buen grupo saliente y da como resultado el polímero sustituido.



**Figura 3.5.2.** Sustitución nucleofílica, segundo paso.

La reacción se realizó usando como disolvente NMP, se realizaron pruebas de solubilidad para el polímero **(1)** las cuales reflejaron que el disolvente NMP era el más efectivo así como uno de los de menor costo.

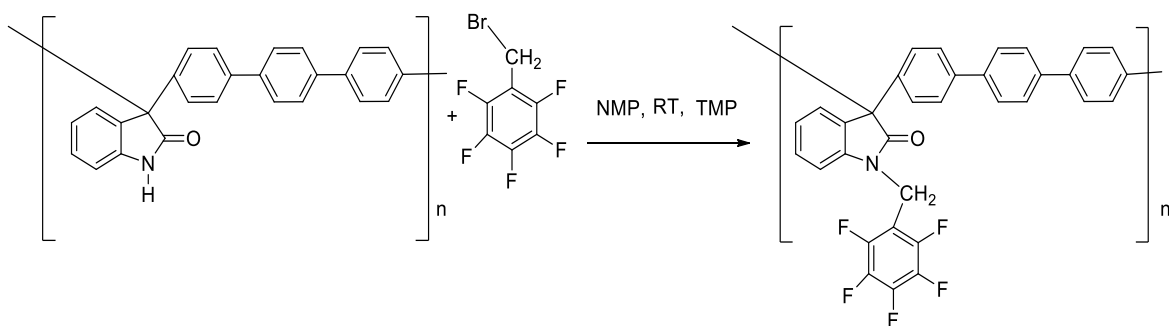
Como se mostró en el mecanismo de reacción, se usó una base para llevar a cabo la modificación química, se probó hacer la modificación usando carbonato de potasio, en la mayoría de las reacciones esta base fue eficiente pero en algunas no, por lo tanto se optó por usar una base orgánica (2,2,6,6-tetrametilpiperidina) la cual resultó ser eficiente para la modificación, la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina se encuentra en fase líquida, esto hizo que la purificación del polímero fuera más fácil. Por el costo se optó usar 2,2,6,6-tetrametilpiperidina solo en las modificaciones en las cuales fuera necesario.

La modificación química se realizó en condiciones suaves de temperatura, se buscaron las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente, sólo en dos modificaciones se usó temperatura arriba de la ambiental.

Cabe mencionar que las condiciones de reacción para cada modificación variaron pero el método de síntesis fue el mismo en todos los polímeros.

### 3.2.1 Modificación química del polímero (1-a).

La modificación química del polímero con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base 2,2,6,6-tetrametilpiperidina en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 94% en peso y una viscosidad inherente 1.31 dL/g. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.6.



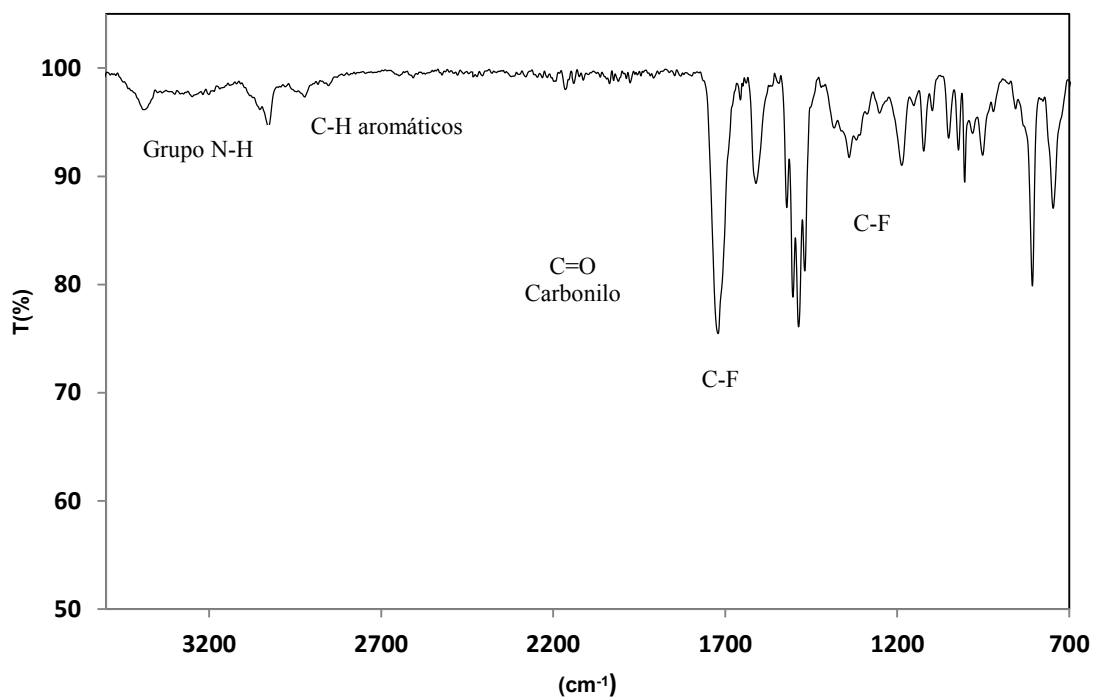
**Figura 3.6.** Modificación química con bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo

Para encontrar las condiciones para la modificación se realizaron una serie de experimentos, donde se cambió la cantidad de disolvente, el tipo de base y el exceso de los reactivos. Las condiciones para cada experimento se muestran en la tabla 3.1.

Todas las reacciones de la tabla 3.2 fueron evaluadas por FT-IR. Para las primeras 3 reacciones se mostró el espectro de la figura 3.7, donde se observó un cambio con respecto al polímero **1**, aparecieron las vibraciones correspondientes a enlaces C-F del pentafluorobencilo del reactivo ( $1483$  y  $1004\text{ cm}^{-1}$ ), pero las vibraciones de N-H de la amida del polímero base seguían apareciendo en el espectro ( $3384\text{ cm}^{-1}$ ).

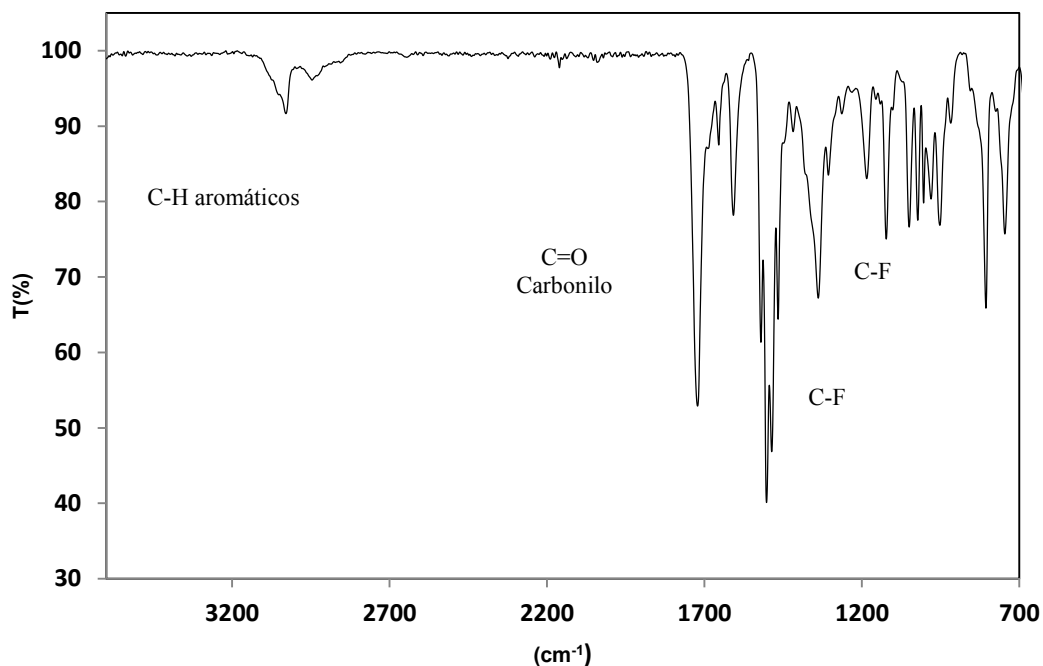
**Tabla 3.2.** Condiciones de reacción para el polímero 1-a.

	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Base g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción (horas)
1	0.3 g (0.8353)	0.15 mL (1.0023)	0.13 g (1.0023) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.2	3.75	24
2	0.3 g (0.8353)	0.15 mL (1.0023)	0.13 mL (1.0023) TMP	1.2	5	24
3	0.3 g (0.8353)	0.15 mL (1.0023)	0.17 mL (1.0023) TMP	1.2	5	24
4	0.3 g (0.8353)	0.22 mL (1.5035)	0.25 mL (1.5035) TMP	1.8	5	24



**Figura 3.7.** Espectro FT-IR del polímero 1-a (conversión incompleta).

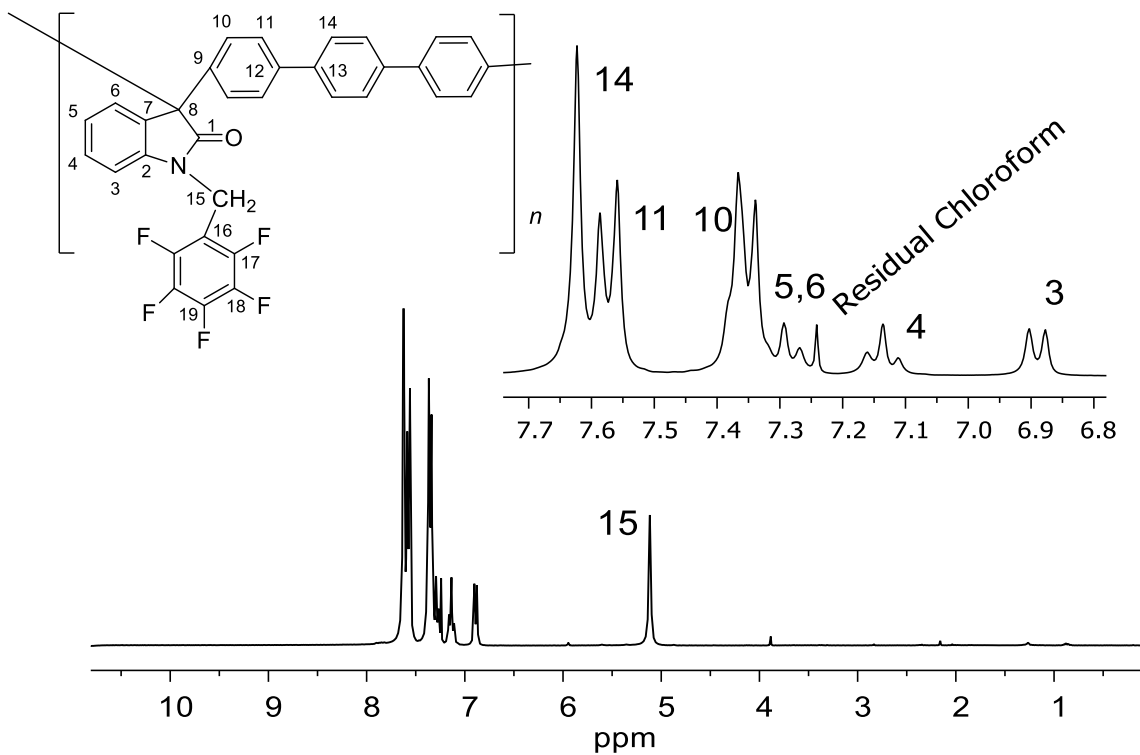
Se probó por último la reacción 4 de la tabla. El espectro de FT-IR es el siguiente:



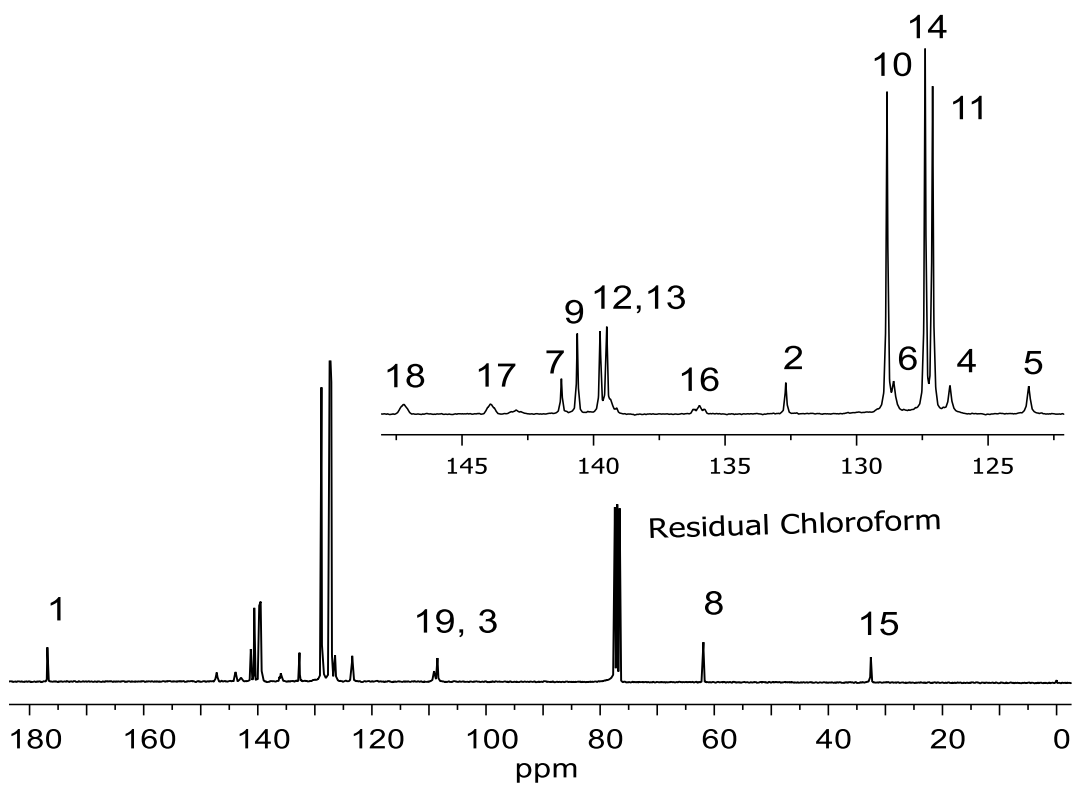
**Figura 3.8.** Espectro FT-IR del polímero **1-a** (conversión completa).

Las vibraciones correspondientes a los enlaces C-F aparecieron en el espectro de FT-IR de la figura 3.8, al igual que en el espectro anterior. La diferencia fue desaparición de los enlaces N-H correspondientes al grupo amida de la isatina ( $3384\text{ cm}^{-1}$ ).

Con los resultados obtenidos en el espectro se supuso que la estructura correspondía al polímero **1-a** (figura 3.6). Para poder determinar que la estructura fuese realmente la propuesta se realizaron análisis de RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Los espectros que se obtuvieron fueron siguientes:



**Figura 3.9.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-a** (Cloroformo-d).



**Figura 3.10.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-a** (Cloroformo-d).



En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3,4,5,6,10,11 y 14 (7.1-7.9 ppm) del *p*-terfenilo. La señal correspondiente a los protones del metileno 15 (5.1 ppm) se observaron en el espectro.

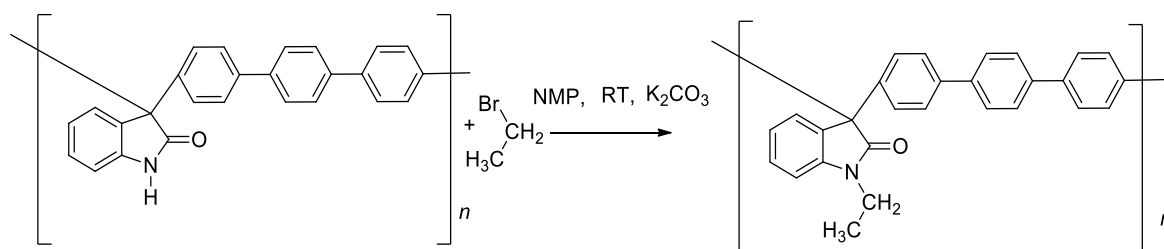
También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció por completo, con esto comprobamos que el polímero se modificó por completo. Para tener un mejor análisis se estudió detalladamente los espectros de  $^{13}\text{C}$  y  $^{17}\text{F}$ .

En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (179 ppm). Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12 y 13) de carbonos cuaternarios. Por otra parte se observaron nuevas señales correspondientes a los carbonos C-F (16, 17, 18 y 19) y carbono del metileno pertenecientes al pentafluorobencilo. También apareció la señal del carbono del metileno del pentafluorobencilo (31 ppm). Al hacer el análisis de los espectros se confirmó la estructura supuesta por el FT-IR antes mostrada.

Se observó que al aumentar la cantidad de disolvente y exceso de reactivo en la reacción, la modificación es favorecida.

### 3.2.2 Modificación química del polímero (1-b).

La modificación química del polímero con bromoetano se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 94% en peso y una viscosidad inherente 1.58 dL/g. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.11.



**Figura 3.11.** Modificación química con bromoetano.

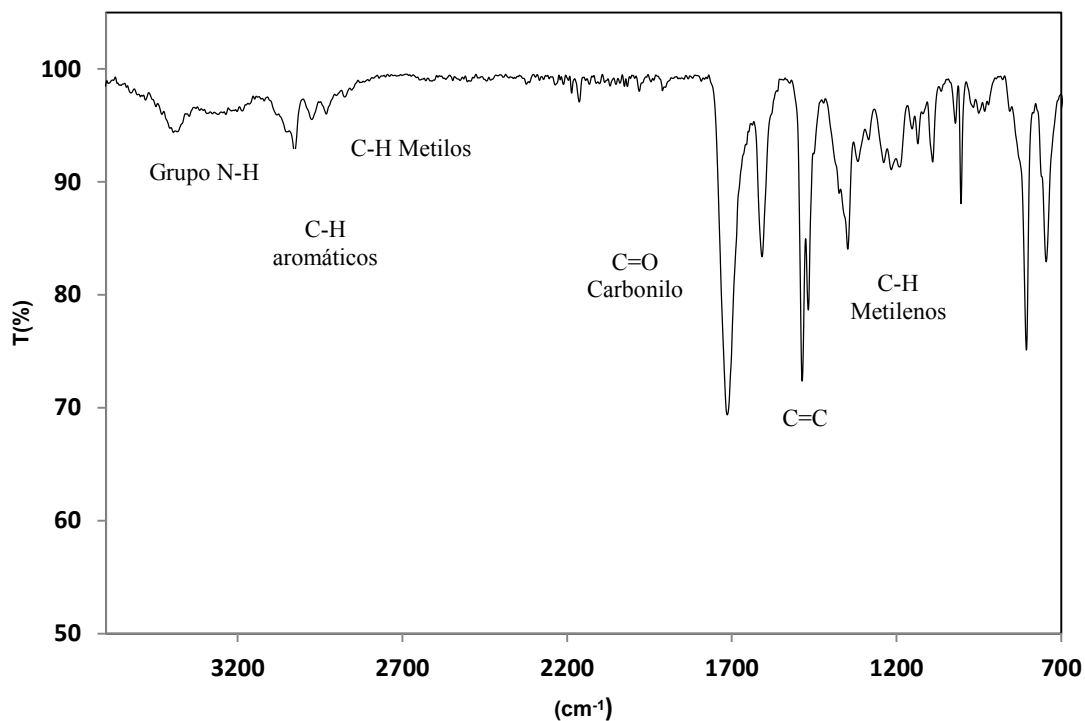
Para encontrar las condiciones para realizar la modificación se hicieron una serie de experimentos donde se varió el exceso de los reactivos. Las condiciones para cada experimento se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Condiciones de reacción para el polímero **1-b**.

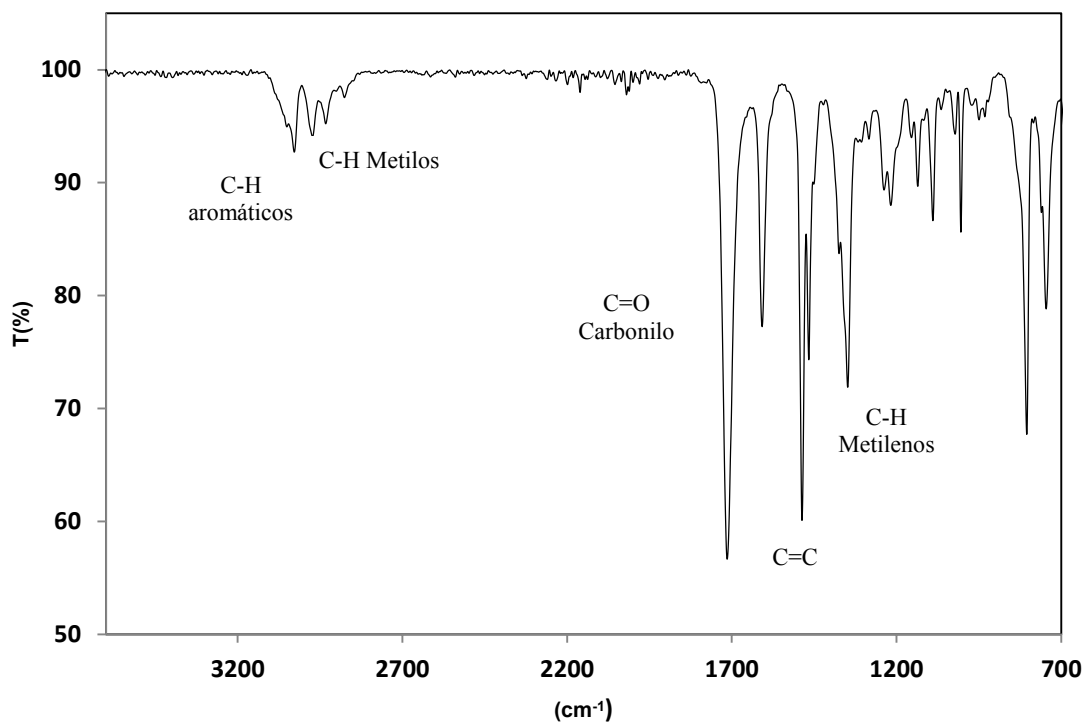
	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Base g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción (horas)
<b>1</b>	0.3 g (0.8353)	0.30 mL (4.1765)	0.58 g (4.1765) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	24
<b>2</b>	0.3 g (0.8353)	0.37 mL (5.0118)	0.70 g (5.0118) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	5	24
<b>3</b>	0.3 g (0.8353)	0.50 mL (6.6824)	0.92 g (6.6824) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	5	24

Las reacciones de la tabla 3.3 fueron evaluadas por FT-IR. Para las primeras 2 reacciones se mostró el espectro de la figura 3.12, donde se observó un cambio con respecto al polímero **1**, aparecieron las vibraciones correspondientes a enlaces C-H de metileno (1346 cm<sup>-1</sup>), así como vibraciones C-H de grupos metilos (2931 cm<sup>-1</sup>) del bromoetano, pero las vibraciones de N-H de la amida del polímero base seguían en el espectro (3384 cm<sup>-1</sup>).

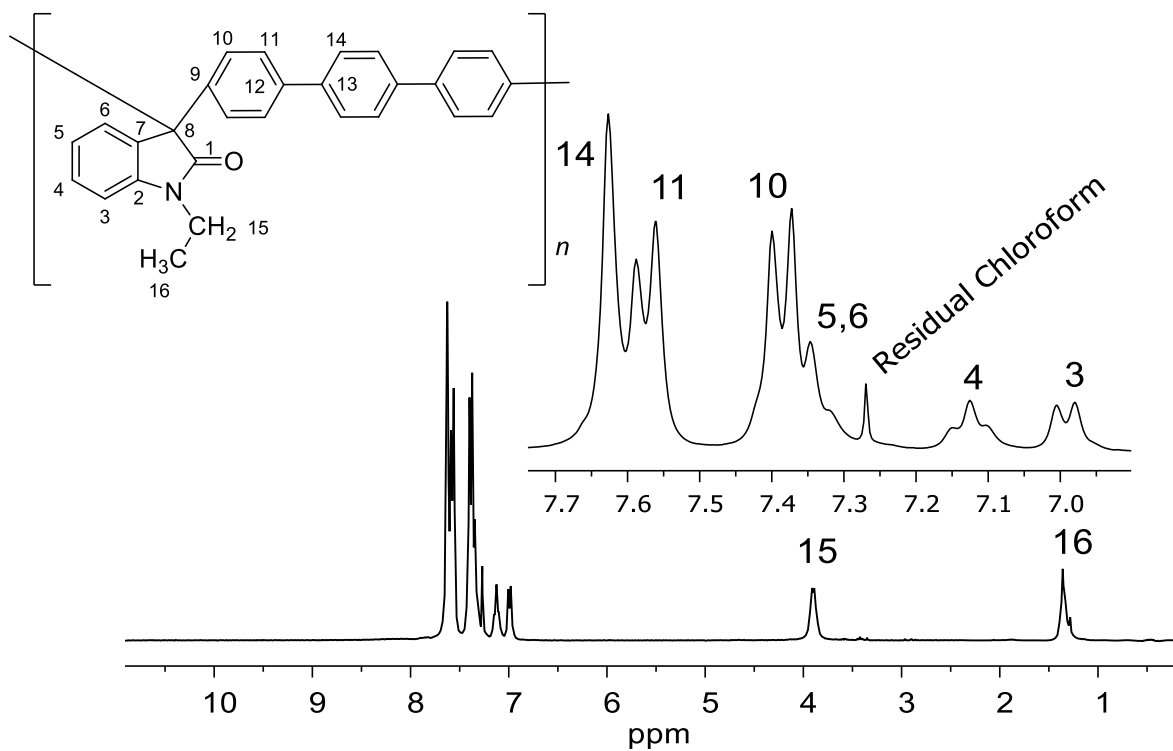
Se analizó por último el espectro correspondiente al experimento 3 (figura 3.13) de la tabla 3.3. Se observaron las vibraciones correspondientes al bromoetano con la diferencia que desaparecieron las vibraciones de los enlaces N-H correspondientes al grupo amida de la isatina (3384 cm<sup>-1</sup>). Con los resultados obtenidos en el espectro se supuso que la estructura correspondía al polímero **1-b** (figura 3.11). Para poder determinar que la estructura fuese realmente la propuesta se realizaron análisis de RMN para <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C. Los espectros que se obtuvieron pertenecen a las figuras 3.14 y 3.15.



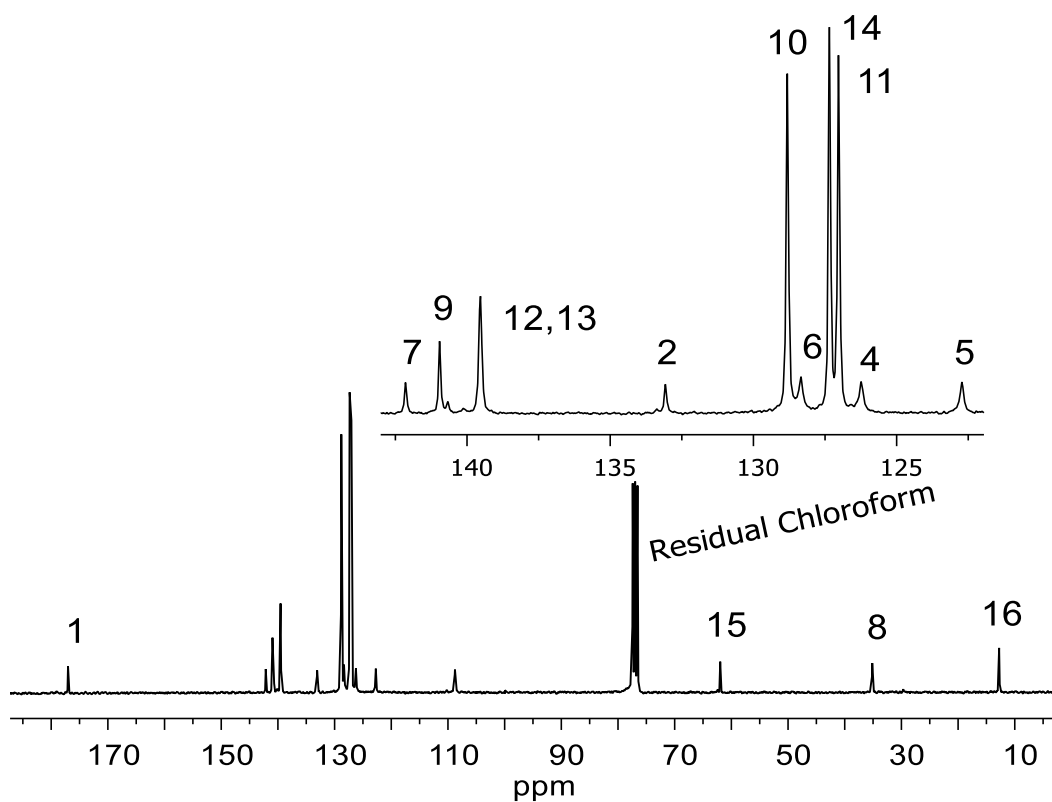
**Figura 3.12.** Espectro FT-IR del polímero **1-b** (conversión incompleta).



**Figura 3.13.** Espectro FT-IR del polímero **1-b** (conversión completa).



**Figura 3.14.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-b** (Cloroformo-d).



**Figura 3.15.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-b** (Cloroformo-d).

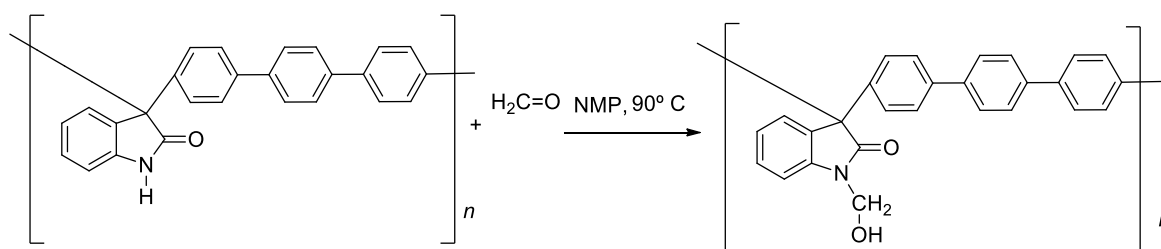
En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3,4,5,6,10,11 y 14 (6.9-7.7 ppm) del *p*-terfenilo. La señal correspondiente a los protones del metileno 15 (3.9 ppm) del bromoetano se observaron en el espectro. También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció por completo, con esto comprobamos que el polímero se modificó por completo.

En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (177 ppm). Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12 y 13) de carbonos cuaternarios. Por otra parte se observó una nueva señal correspondiente al carbono del metileno del bromoetano. Al hacer el análisis de los espectros se confirmó la estructura supuesta por el FT-IR antes mostrada.

Con los datos obtenidos en la síntesis de modificación del polímero **1-a** se optó por no realizar cambios sobre la cantidad de disolvente. En la modificación del polímero **1-b** el parámetro de variación fue solo el exceso. Se observó que al aumentar el exceso de reactivo y base en la reacción, la modificación es favorecida.

### 3.2.3 Modificación química del polímero (1-c).

La modificación química del polímero con formaldehído se llevó a cabo en una disolución de NMP a  $90^\circ\text{C}$  en un periodo de 6 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 85 % en peso y una viscosidad inherente 1.69 dL/g



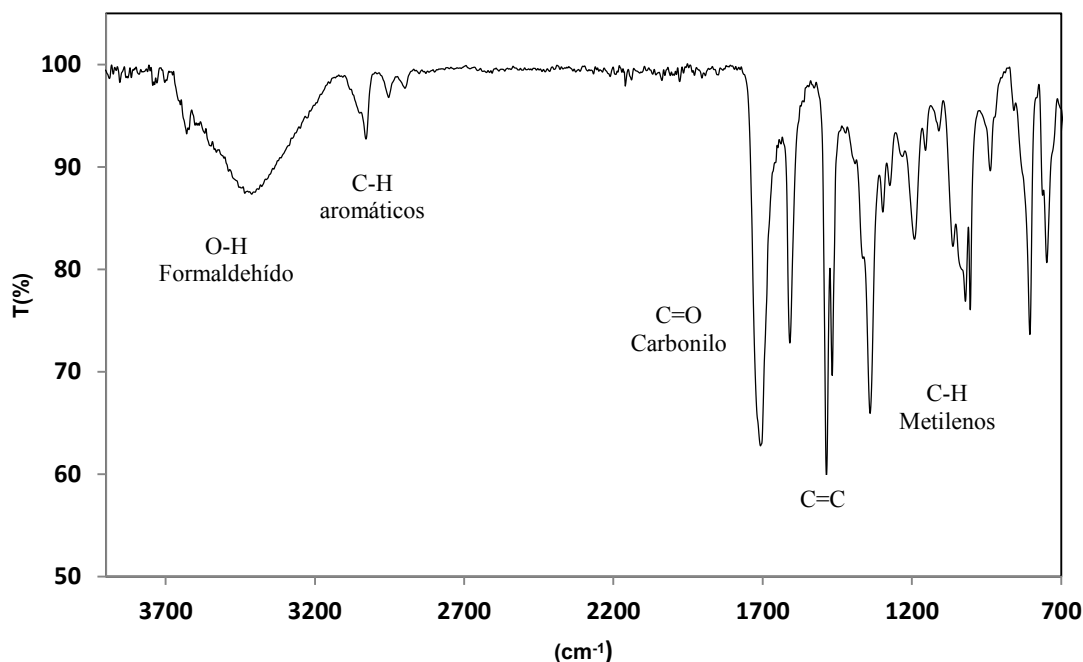
**Figura 3.16.** Modificación química con formaldehído.

Las condiciones de reacción para la modificación química del polímero fueron las siguientes:

**Tabla 3.4.** Condiciones de reacción para el polímero 1-c.

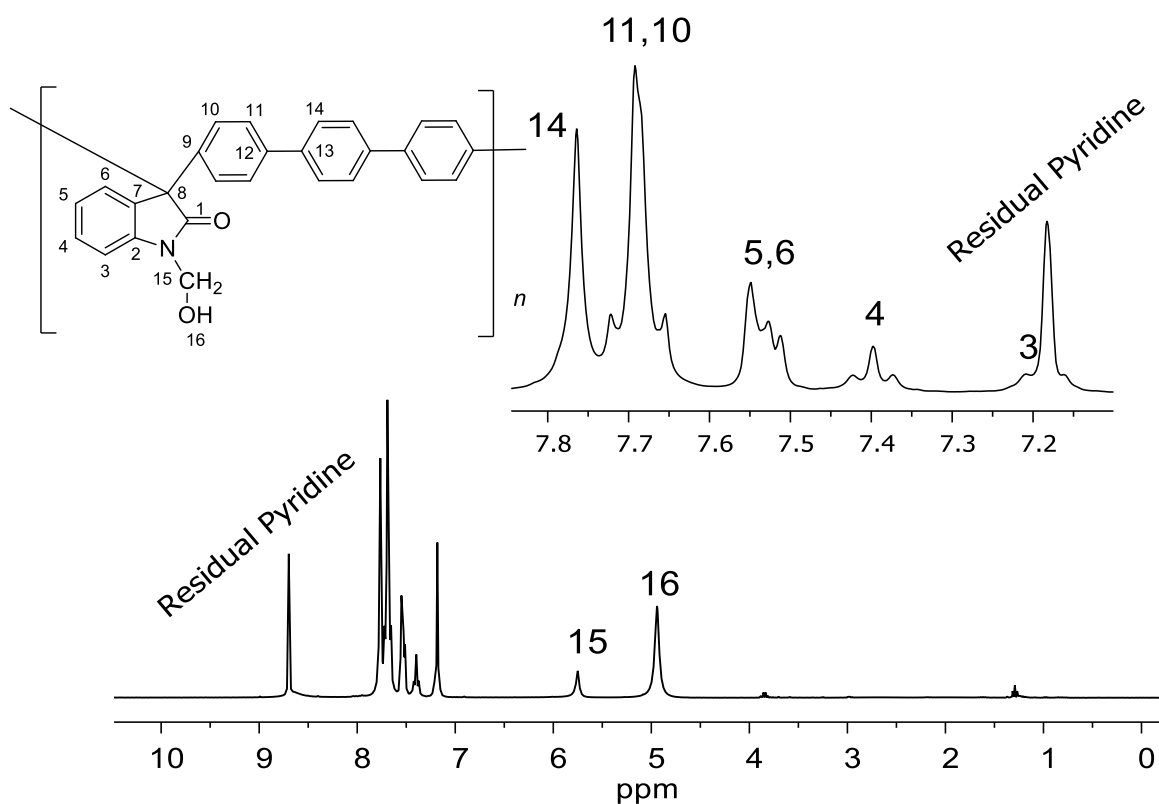
	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Temperatura	Tiempo de reacción (horas)
<b>1</b>	0.2 g (0.5568)	0.40 mL (5.5680)	3	5	90° C	6

Se realizó análisis de FT-IR para la reacción con formaldehído. El espectro de FT-IR muestra en la figura 3.17. Se identificaron las vibraciones correspondientes a enlaces C-H de metileno ( $1338\text{ cm}^{-1}$ ), así como vibraciones C-H de grupos aromáticos ( $3029\text{ cm}^{-1}$ ). También se identificaron las vibraciones características al enlace O-H ( $3425\text{ cm}^{-1}$ ). Las vibraciones de N-H ( $3384\text{ cm}^{-1}$ ) de la amida del polímero base desaparecieron en el espectro. Con los resultados obtenidos en el espectro se supuso que la estructura correspondía al polímero 1-c (figura 3.16).



**Figura 3.17.** Espectro FT-IR del polímero 1-c (conversión completa).

Se realizaron análisis de FT-RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el polímero **1-c**, en el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3,4,5,6,10,11 y 14 (7.1-7.8 ppm) del *p*-terfenilo. Apareció la señal correspondiente a los protones del metileno 15 (5.8 ppm) en el espectro. Por otra parte observamos una señal ancha correspondiente a protones de alcohol (4.9 ppm). También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció, con esto comprobamos que el polímero se modificó por completo.

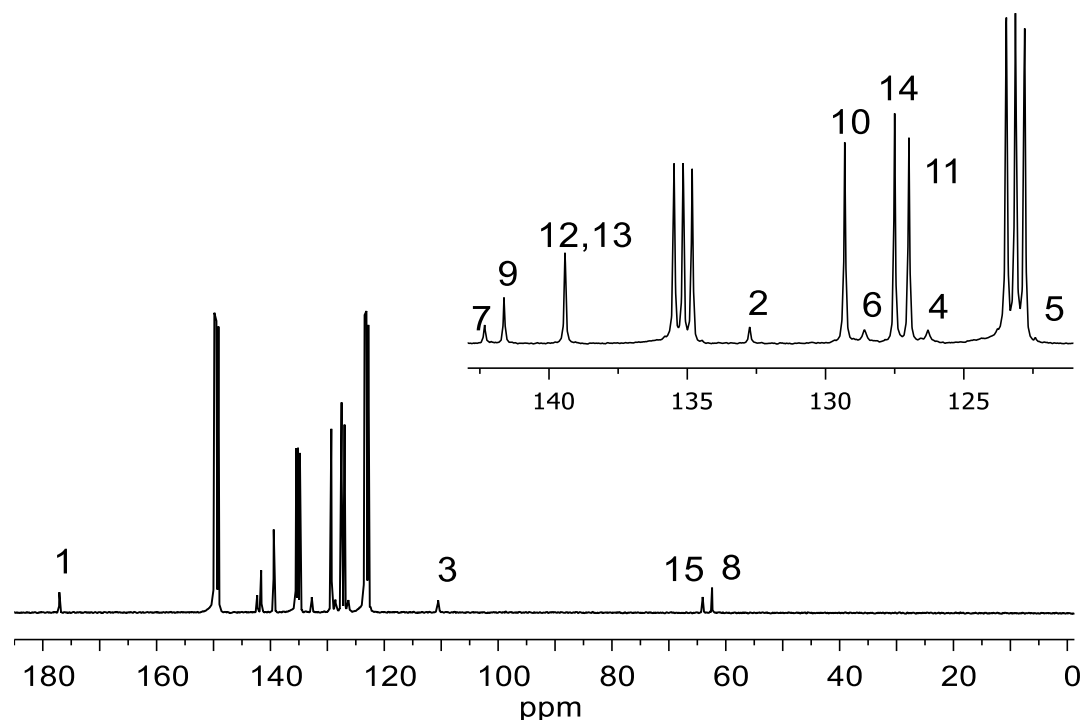


**Figura 3.18.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-c** (Piridina- $d_5$ ).

En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (177 ppm).

Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12 y 13) de carbonos cuaternarios. También se observó una nueva señal correspondiente a un carbono de metileno.

Al hacer el análisis de los espectros se confirmó la estructura supuesta en la figura 3.16.

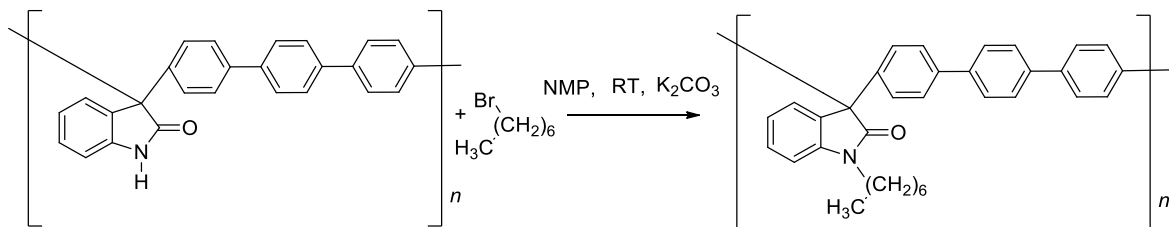


**Figura 3.19.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-c** (Piridina- $\text{d}_5$ ).

### 3.2.4 Modificación química del polímero (1-d).

La modificación química del polímero con 1-bromoheptano se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 93.5 % en peso y una viscosidad inherente 1.52 dL/g.

El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.20.



**Figura 3.20.** Modificación química con bromoheptano.



Las condiciones de reacción para la modificación química del polímero se muestran a continuación:

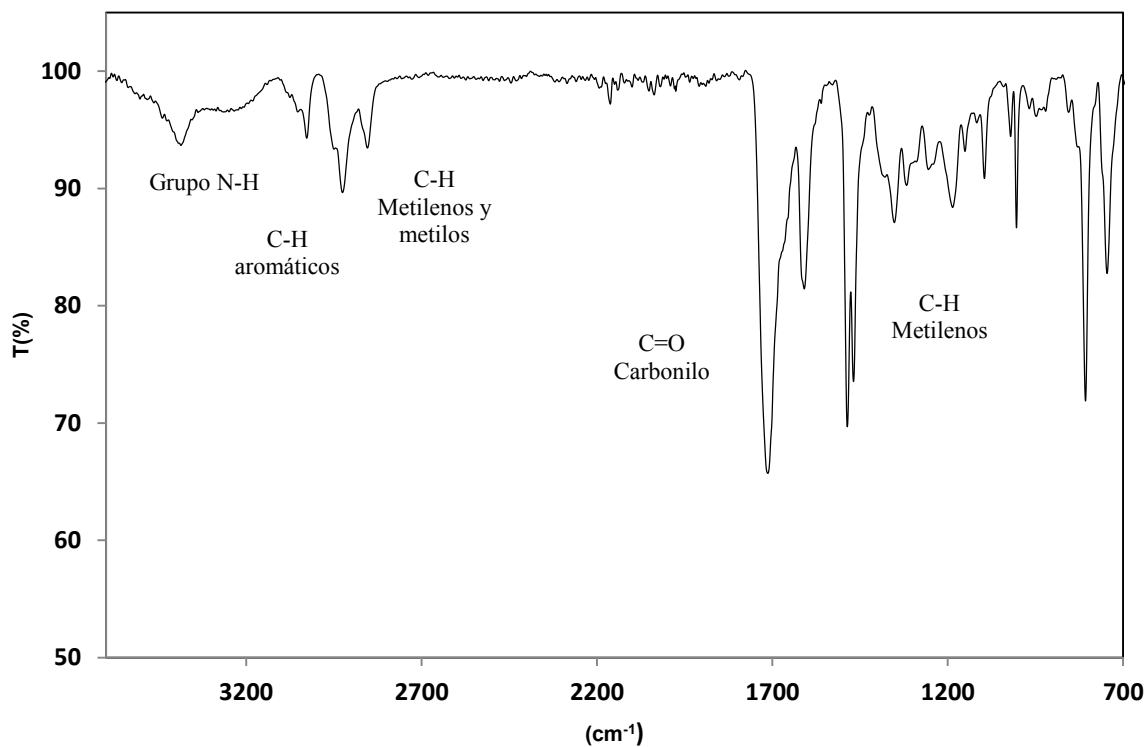
**Tabla 3.5.** Condiciones de reacción para el polímero 1-d.

	<b>Polímero 1 (mmol)</b>	<b>Reactivo g (mmol)</b>	<b>Base g (mmol)</b>	<b>Exceso de reactivos (Monómero y base)</b>	<b>Disolvente NMP (mL)</b>	<b>Tiempo de reacción (horas)</b>
<b>1</b>	0.25 g (0.6960)	0.20 mL (1.2529)	0.17 g (1.2529)K <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>	1.8	5	24
<b>2</b>	0.25 g (0.6960)	0.19 mL (1.2529)	0.21mL (1.2529) TMP	1.8	5	24
<b>3</b>	0.25 g (0.6960)	0.65 mL (4.1765)	0.8 g (4.1765) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	5	24

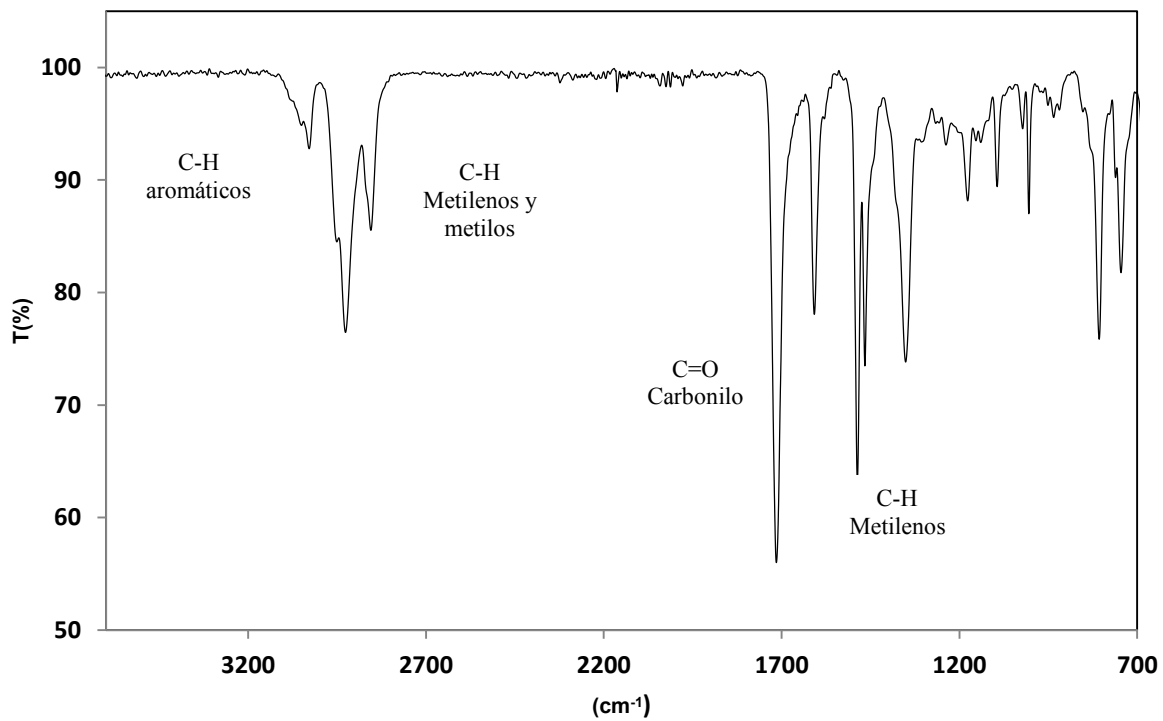
Para encontrar las condiciones para realizar la modificación se hicieron una serie de experimentos donde se varió el exceso de los reactivos y la base empleada.

Se analizaron las primeras 2 reacciones por medio de FT-IR, las cuales se compararon con el espectro FT-IR del polímero base. En el espectro FT-IR de las primeras 2 reacciones que se muestra en la figura 3.21 se pudieron detectar cambios significativos, ya que aparecieron las vibraciones características de grupos metilos ( $2919\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes al bromoheptano, pero las vibraciones de enlaces N-H seguían apareciendo.

Por último se analizó el FT-IR de la reacción 3, el espectro reflejó las mismas vibraciones que las demás reacciones con la diferencia que las vibraciones correspondientes al enlace N-H desaparecieron, con esto pudimos deducir que el polímero fue modificado. Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizaron análisis de FT-RMN para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

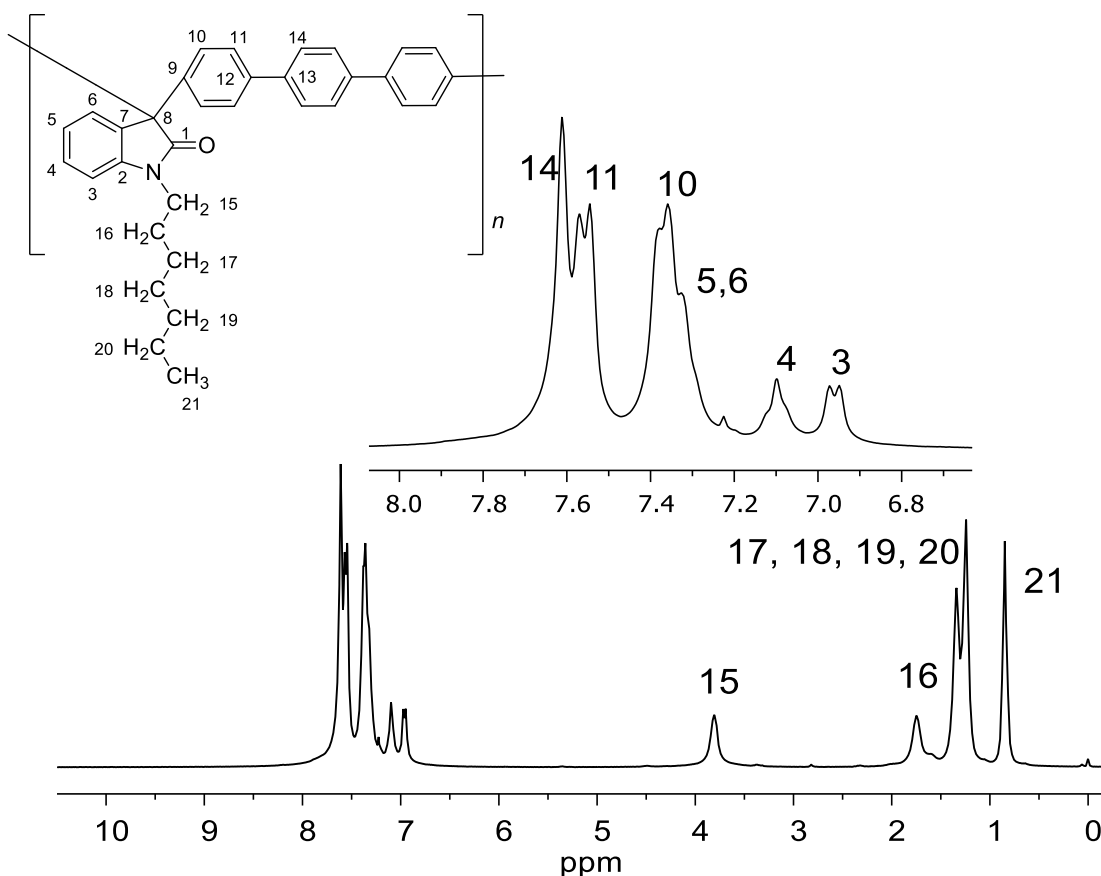


**Figura 3.2.1.** Espectro FT-IR del polímero **1-d** (conversión incompleta).



**Figura 3.2.2.** Espectro FT-IR del polímero **1-d** (conversión completa).

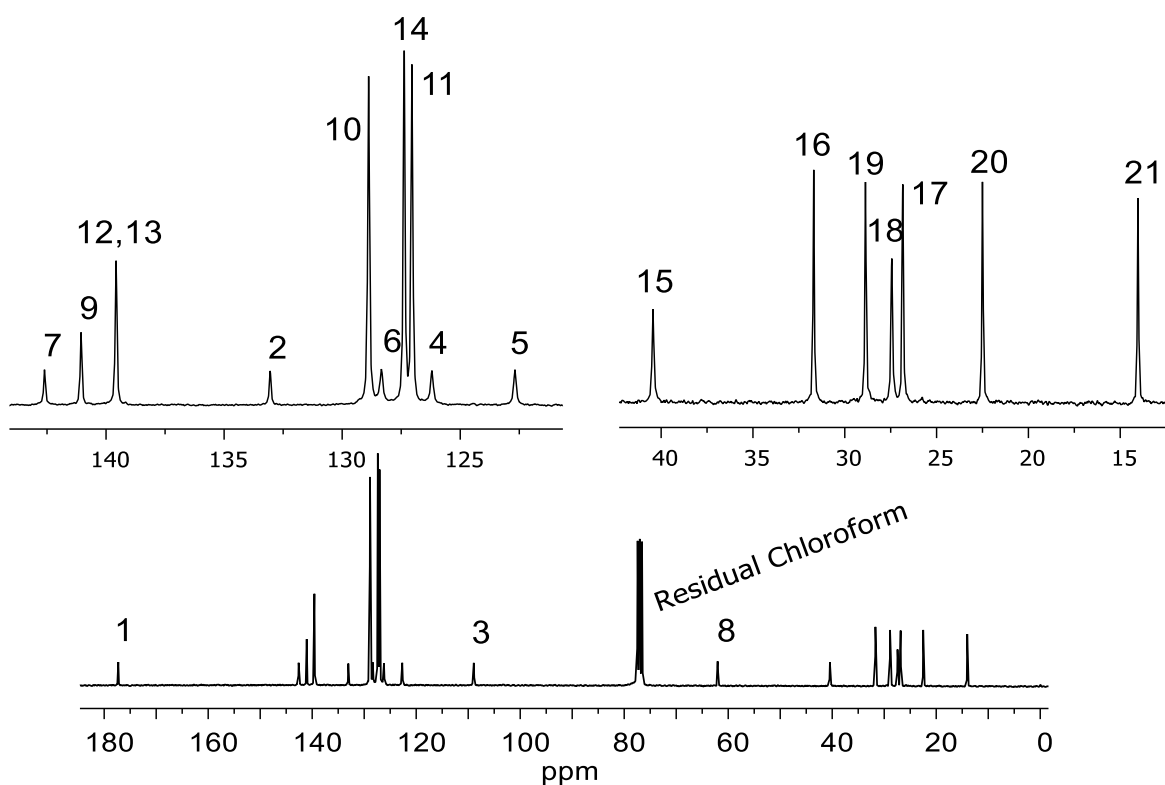
En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3,4,5,6,10,11 y 14 (6.9-7.8 ppm) del *p*-terfenilo. La señal correspondiente a los protones de metilenos 15 (3.9 ppm) y 16-20 (1.2-1.8 ppm) y metilo 21 (0.9 ppm) del bromoheptano se observaron en el espectro. También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció.



**Figura 3.23.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-d** (Cloroformo-d).

En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (177 ppm). Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12 y 13) de carbonos cuaternarios.

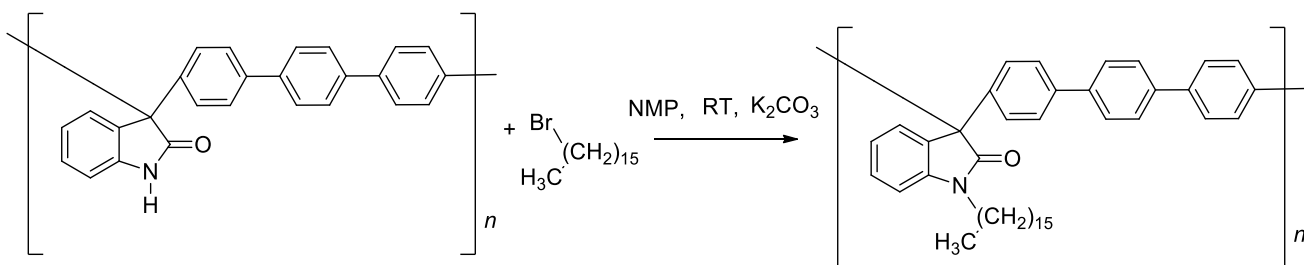
Por otra parte se observaron 7 nuevas señales correspondientes a los carbonos de metilenos del bromoheptano, una señal para cada carbono (15-20) y una señal para el carbono del metilo del bromoheptano. Al hacer el análisis de los espectros se confirmó que la estructura propuesta por el FT-IR antes mostrada correspondía al polímero modificado.



**Figura 3.24.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-d** (Cloroformo-d).

### 3.2.5 Modificación química del polímero (1-e).

La modificación química del polímero con 1-bromohexadecano se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 90 % en peso y una viscosidad inherente 1.24 dL/g. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.25.



**Figura 3.25.** Modificación química con 1-bromohexadecano.

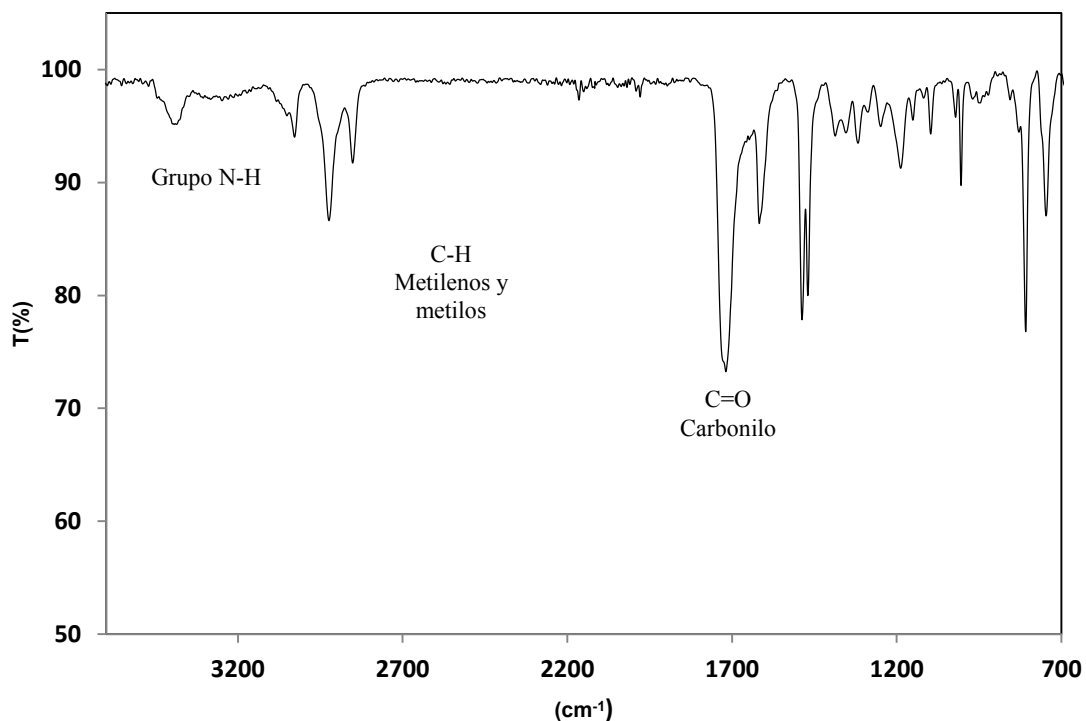
Para encontrar las condiciones para realizar la modificación se hicieron una serie de experimentos donde se varió el exceso de los reactivos, la base empleada y la cantidad de disolvente. Las condiciones para cada reacción se muestran a continuación:

**Tabla 3.6.** Condiciones de reacción para el polímero 1-e.

	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Base g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción (horas)
1	0.3 g (0.8353)	0.76 mL (2.5059)	0.35 g (2.5059) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	6	24
2	0.3 g (0.8353)	0.76 mL (2.5059)	0.42 mL (1.0023) TMP	3	6	24
3	0.3 g (0.8353)	2.00 mL (6.6824)	0.92 g (6.6824) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	6	2
4	0.3 g (0.8353)	2.00 mL (6.6824)	1.12 mL (6.6824) TMP	8	6	2
5	0.3 g (0.8353)	1.27 mL (4.1765)	0.58 g (4.1765) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	6	24
6	0.3 g (0.8353)	2.00 mL (6.6824)	0.92 g (6.6824) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	10	24

Las reacciones 1, 2 y 5 de la tabla 3.6 fueron evaluadas por FT-IR. El espectro para estas reacciones se muestra en la figura 3.26, donde se observó un cambio con respecto al polímero 1, aparecieron las vibraciones correspondientes a enlaces C-H de metileno (2921 cm<sup>-1</sup>), así como vibraciones C-H de grupos metilos

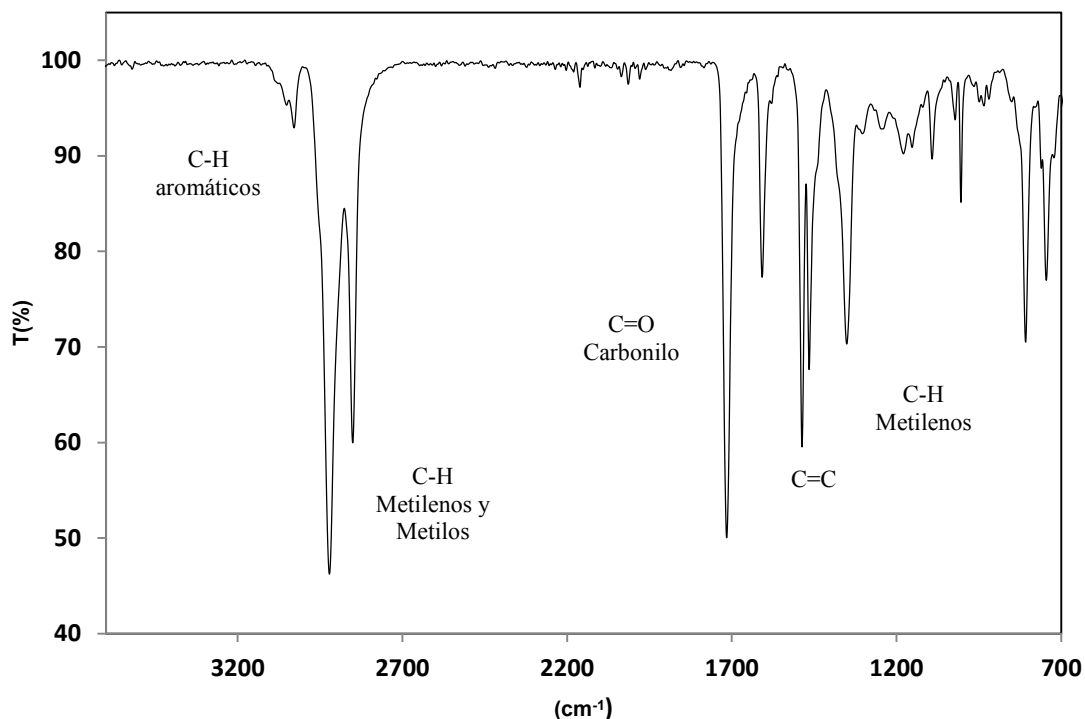
( $2845\text{ cm}^{-1}$ ) del bromohexadecano, pero las vibraciones de N-H de la amida del polímero base seguían en el espectro ( $3398\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.26.** Espectro FT-IR del polímero **1-e** (conversión incompleta).

Por otra parte las reacciones 3 y 4 no lograron precipitar para obtener fibras, a las 2 horas de reacción formaron geles insolubles que impidieron su caracterización.

Se realizó análisis de FT-IR para la reacción 6, el espectro se muestra en la figura 3.27. Las vibraciones correspondientes a enlaces C-H de metileno ( $2921\text{ cm}^{-1}$ ), así como vibraciones C-H de grupos metilos ( $2845\text{ cm}^{-1}$ ) del bromohexadecano aparecieron en el espectro, por otra parte la vibración correspondiente a enlaces N-H de la isatina desapareció, por lo que se pudo suponer la posible estructura modificada de la figura 3.25.

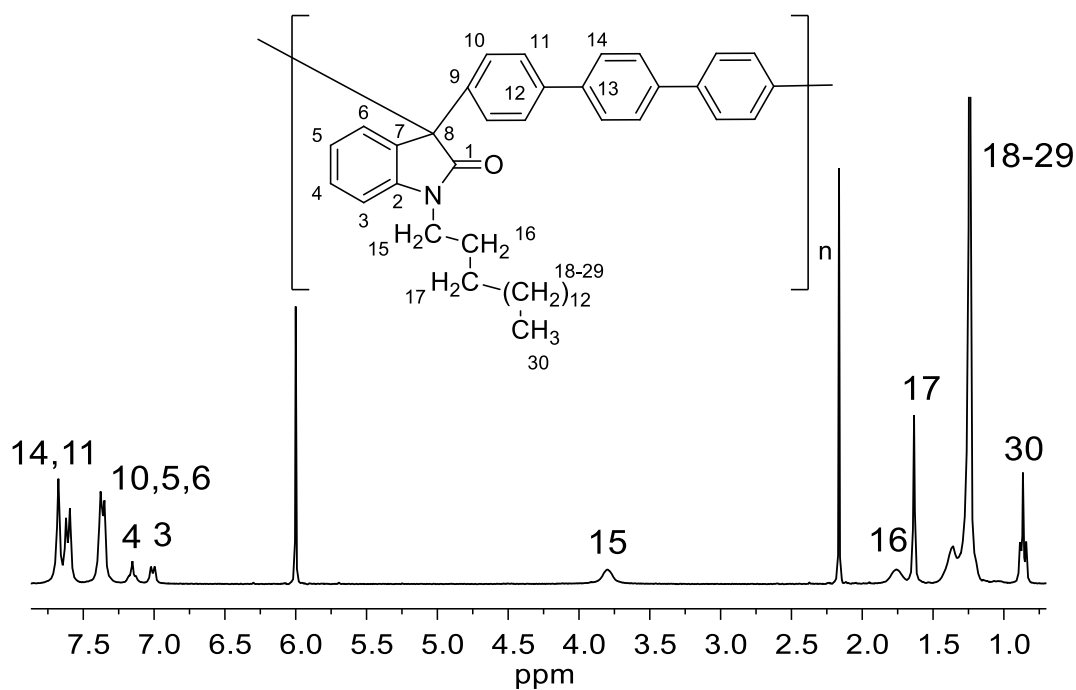


**Figura 3.27.** Espectro FT-IR del polímero **1-e** (conversión completa).

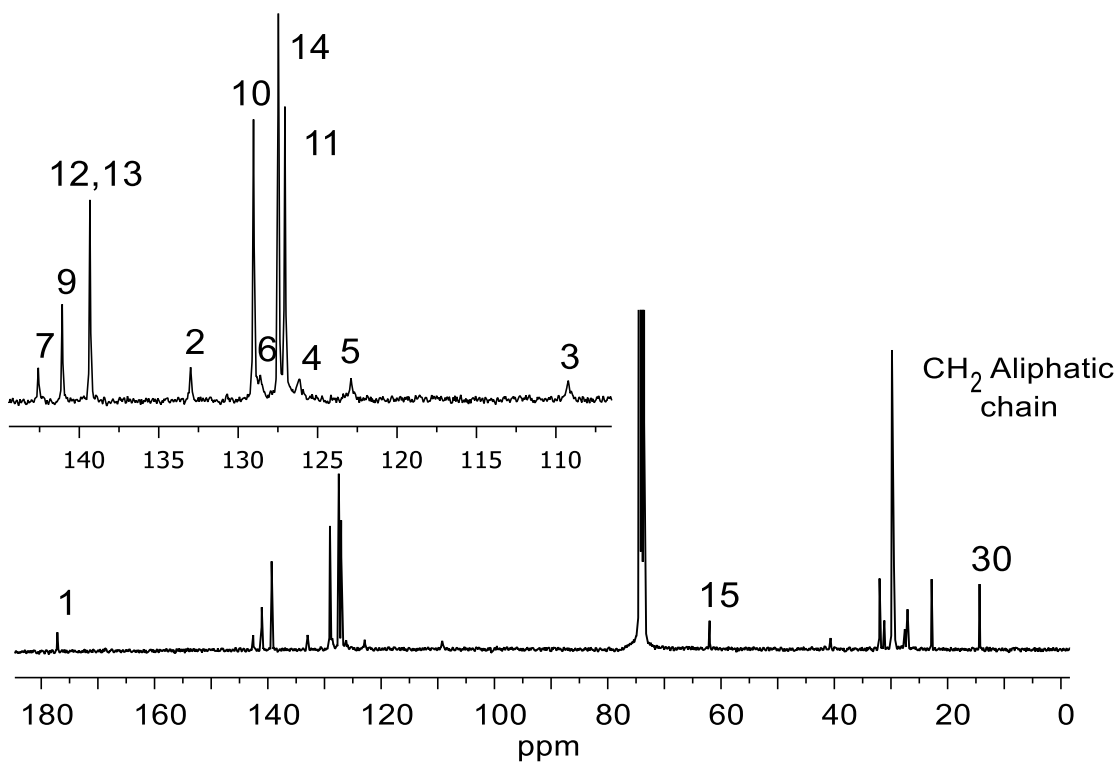
Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizaron análisis de FT-RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  que se muestra en la figura 3.28 se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3,4,5,6,10,11 y 14 (6.9-7.8 ppm) del *p*-terfenilo. La señal correspondiente a los protones de metilenos 15 (3.8 ppm), 16 (1.7 ppm), 17 (1.6 ppm), 18-29 (1.2-1.4 ppm) y metilo 30 (0.8 ppm) del bromohexadecano se observaron en el espectro. También el protón perteneciente a la amida de la Isatina desapareció. En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  que se muestra en la figura 3.29 se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (178 ppm). Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12 y 13) de carbonos cuaternarios. Por otra parte se observaron señales correspondientes a los carbonos de metilenos alifáticos, y una señal para el carbono del metilo del bromohexadecano. Al hacer el

análisis de los espectros se confirmó que la estructura propuesta por el FT-IR antes mostrada correspondía al polímero modificado.



**Figura 3.28.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero 1-e (TCE-d<sub>2</sub>).

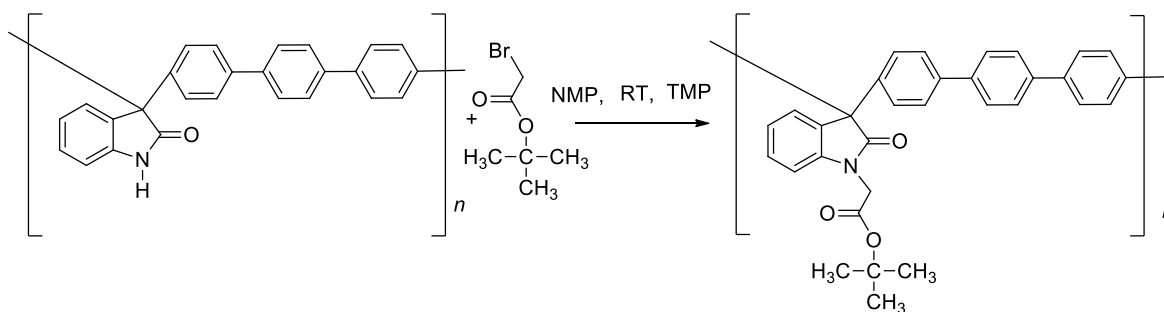


**Figura 3.29.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero 1-e (TCE-d<sub>2</sub>).



### 3.2.6 Modificación química del polímero (1-f).

La modificación química del polímero con bromoacetato de tert-butilose llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base 2,2,6,6 tetrametilpiperidina en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 93 % en peso y una viscosidad inherente 1.29 dL/g. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.30.



**Figura 3.30.** Modificación química con bromoacetato de tert-butilo.

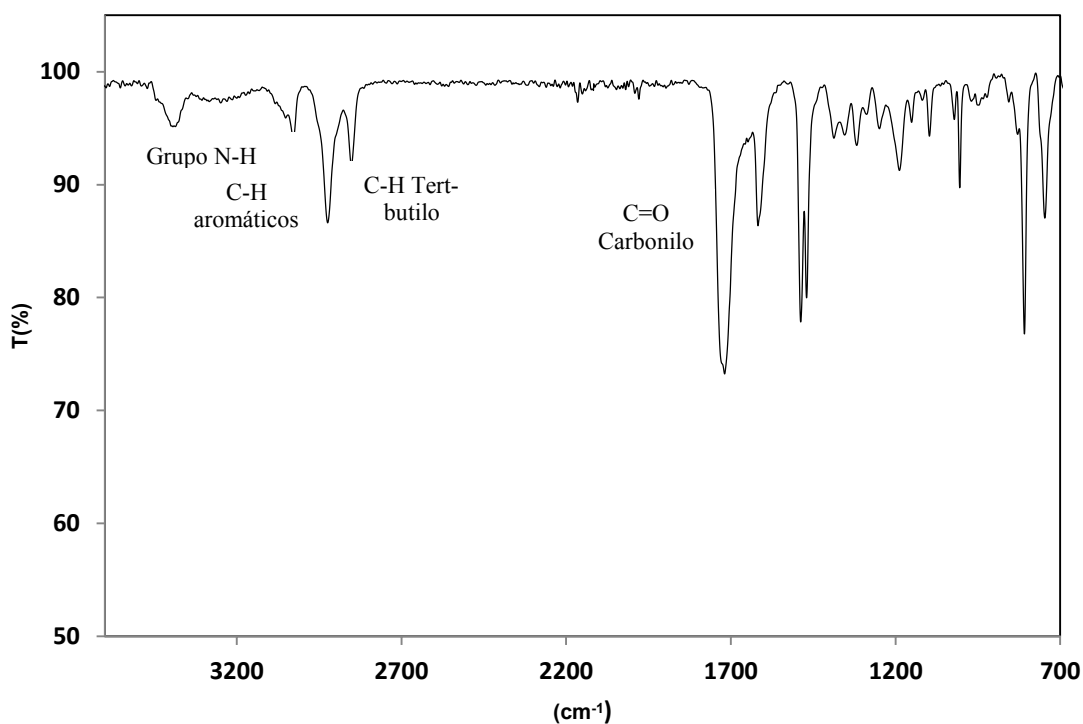
Para encontrar las condiciones de modificación se hicieron una serie de experimentos donde se varió el exceso de los reactivos y la base empleada. Las condiciones para cada reacción se muestran a continuación:

**Tabla 3.7.** Condiciones de reacción para el polímero 1-f.

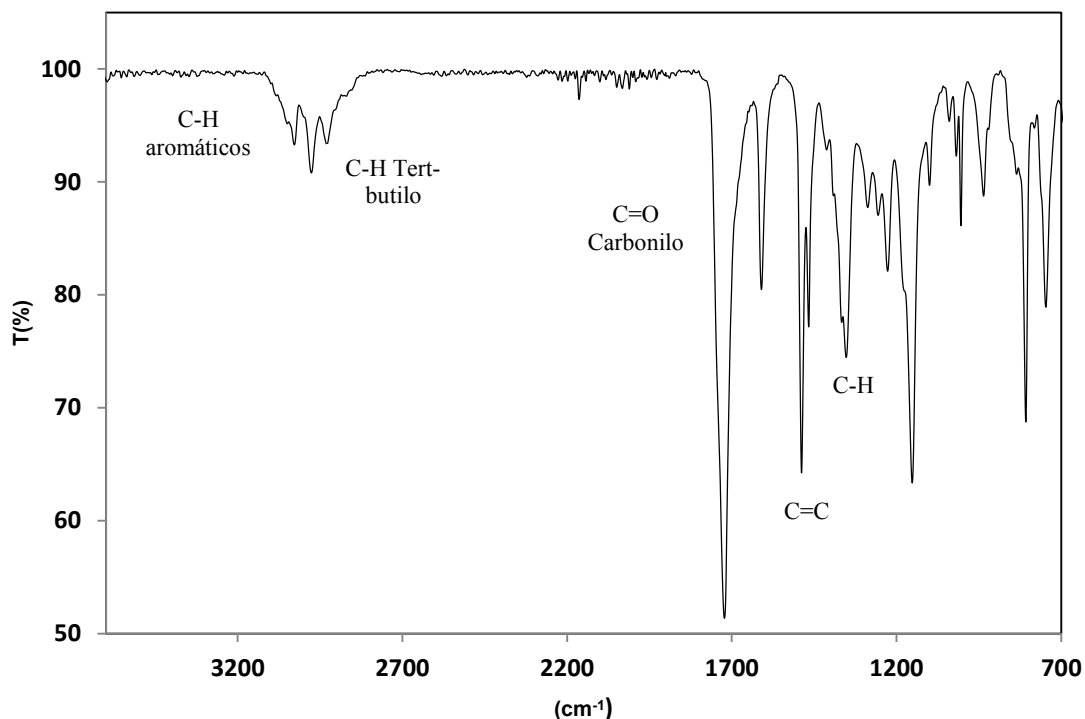
	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Base g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción (horas)
<b>1</b>	0.3 g (0.8353)	0.15 mL (1.0023)	0.13 g (1.0023) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.2	5	24
<b>2</b>	0.3 g (0.8353)	0.15 mL (1.0023)	0.16 mL (1.0023) TMP	1.2	5	24
<b>3</b>	0.3 g (0.8353)	0.22 mL (1.5035)	0.20 g (1.5035) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.8	5	24
<b>4</b>	0.3 g (0.8353)	0.22 mL (1.5035)	0.25 mL (1.5035) TMP	1.8	5	24

Las reacciones de la tabla 3.7 fueron evaluadas por FT-IR. Para las primeras 3 reacciones se mostró el espectro de la figura 3.31, donde se observó un cambio con respecto al polímero **1**, aparecieron las vibraciones correspondientes a enlaces C-H de los tert-butilos (2923  $\text{cm}^{-1}$ ) del bromoacetato de tert-butilo,

Las vibraciones de N-H de la amida del polímero base seguían en el espectro (3386  $\text{cm}^{-1}$ ), esto nos confirmó que el polímero no había sido modificado en su totalidad.



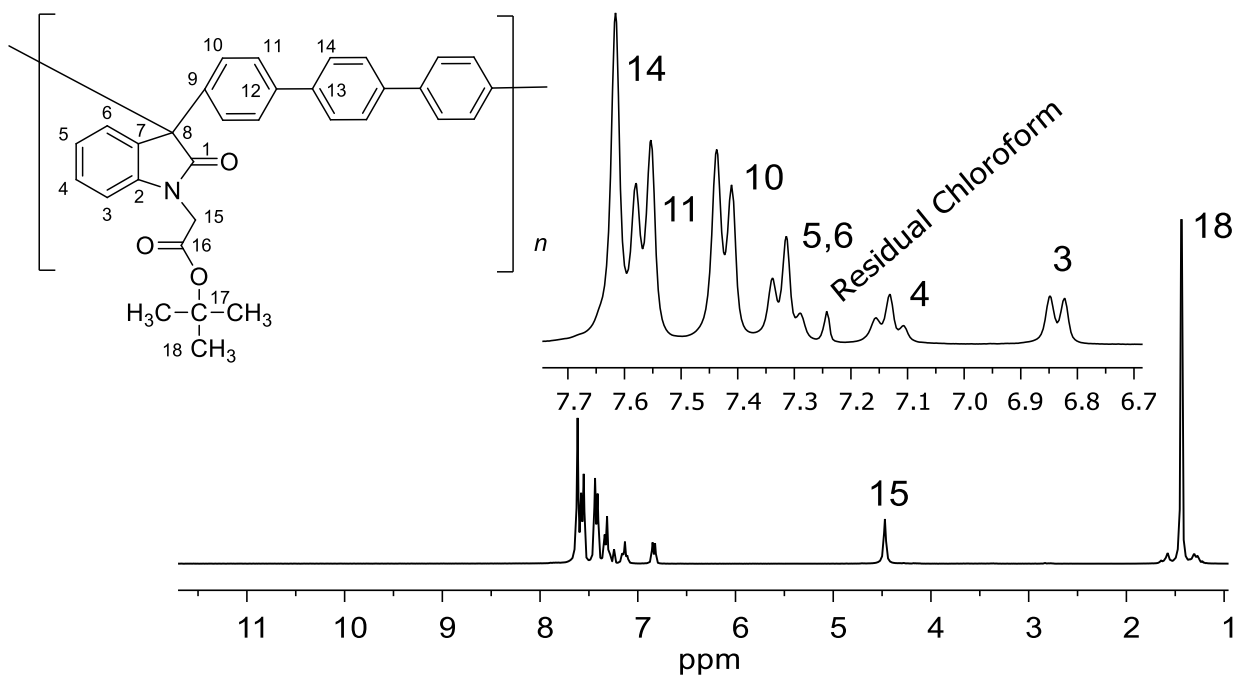
**Figura 3.31.** Espectro FT-IR del polímero **1-f** (conversión incompleta).



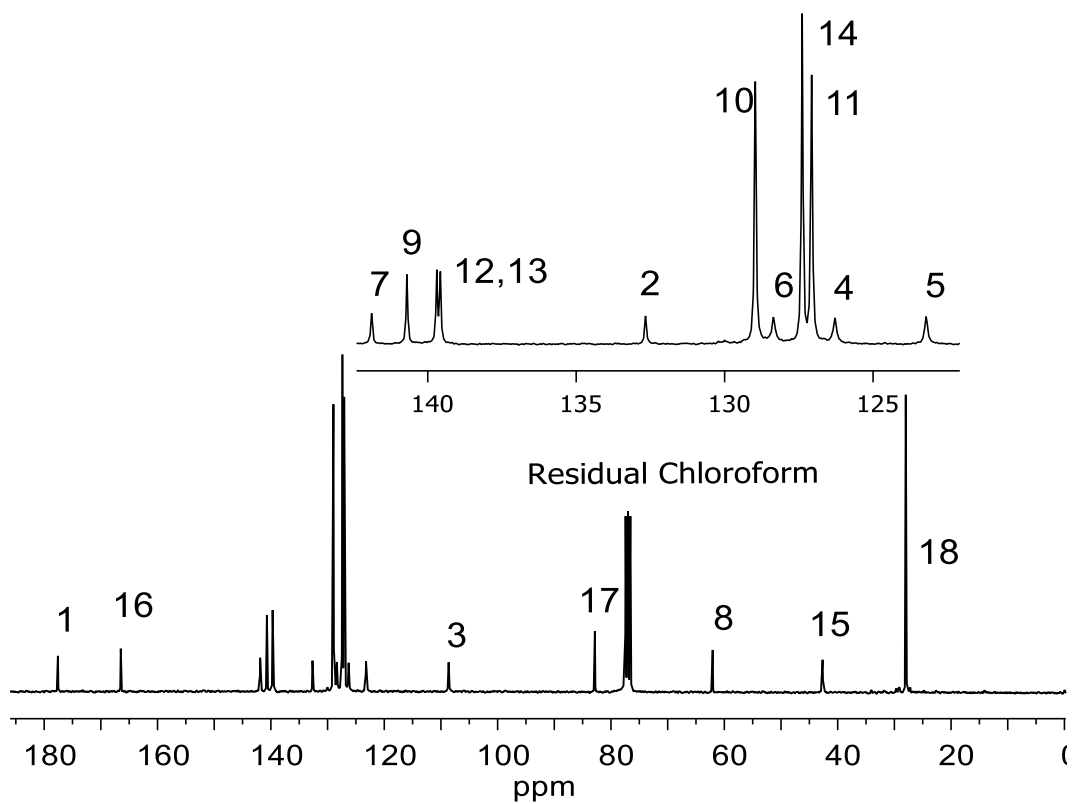
**Figura 3.32.** Espectro FT-IR del polímero **1-f** (conversión completa).

Por último se analizó el FT-IR de la reacción 4, el espectro reflejó las mismas vibraciones que las demás reacciones con la diferencia que las vibraciones correspondientes al enlace N-H desaparecieron, con esto pudimos deducir que el polímero fue modificado. Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizaron análisis de FT-RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  que se muestra en la figura 3.33 se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3,4,5,6,10,11 y 14 (6.8-7.7 ppm) del *p*-terfenilo. Las señales correspondientes a los protones del metileno 15 (4.5 ppm) y protones del tert-butilo 18 (1.4 ppm) se observaron en el espectro. También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció.



**Figura 3.33.** Espectro RMN <sup>1</sup>H, polímero 1-f (Cloroformo-d).



**Figura 3.34.** Espectro RMN <sup>13</sup>C, polímero 1-f (Cloroformo-d).

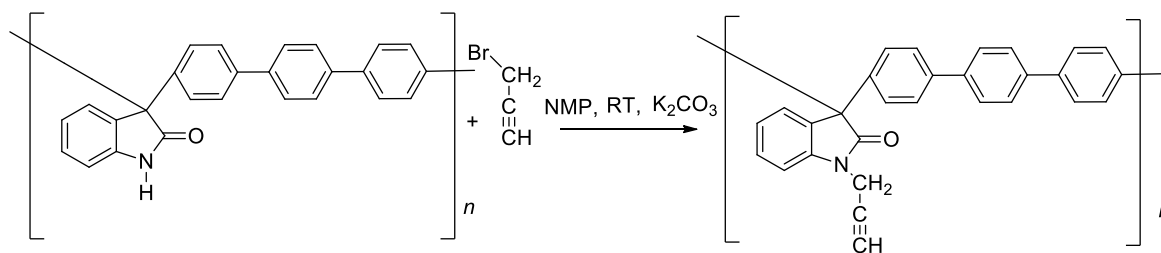
En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  que se muestra en la figura 3.34 se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14).

También la señales características de los carbonos del carbonilo (1) perteneciente a la isatina (178 ppm) y al *tert*-butilo (178 ppm). Se detectaron 6 señales (2, 7, 8, 9, 12, 13 y 17) de carbonos cuaternarios.

Por otra parte se observó las señales correspondientes al carbono del metileno 15 (42 ppm), y una señal grande para los carbonos de los metilos pertenecientes al bromoacetato de *tert*-butilo. Al hacer el análisis de los espectros se confirmó que la estructura propuesta por el FT-IR antes mostrada correspondía al polímero modificado.

### 3.2.7 Modificación química del polímero (1-g).

La modificación química del polímero con bromuro de propargilo se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 97 % en peso. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.35.



**Figura 3.35.** Modificación química con bromuro de propargilo.

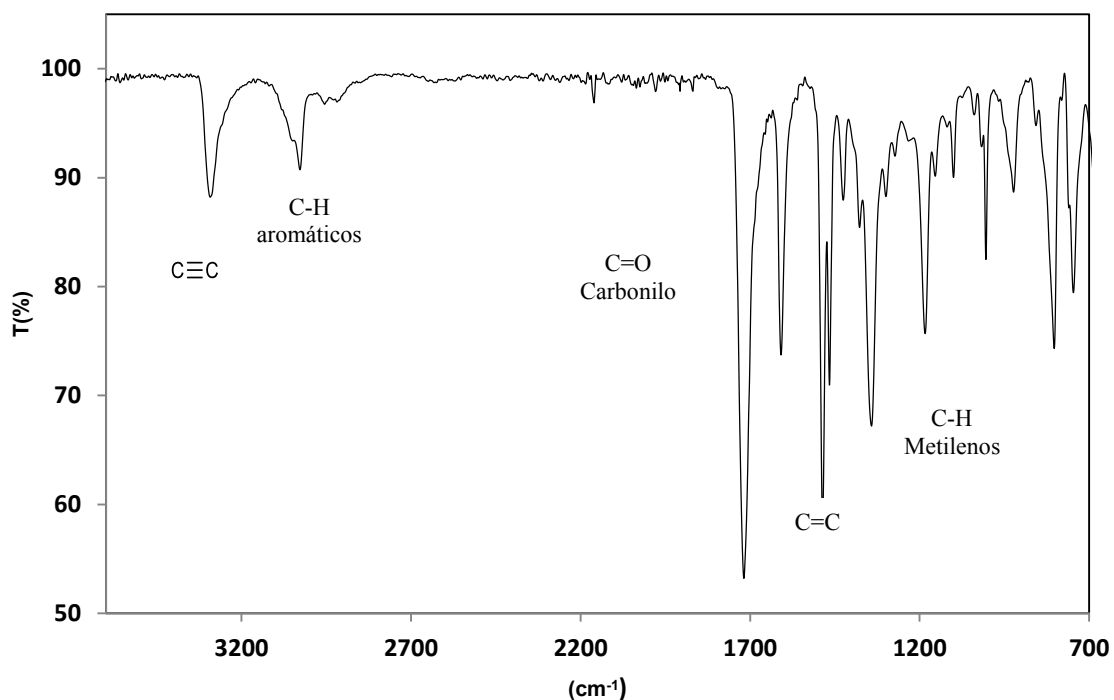
Para encontrar las condiciones de modificación se hicieron una serie de experimentos donde se varió el exceso de los reactivos, usando 5 mL de disolvente (NMP). Las condiciones para cada reacción se muestran a continuación:

**Tabla 3.8.** Condiciones de reacción para el polímero **1-g**.

	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Base g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción (horas)
<b>1</b>	0.3 g (0.8353)	0.22 mL (2.5059)	0.35 g (2.5059) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	5	24
<b>2</b>	0.3 g (0.8353)	0.30 mL (3.3412)	0.46 g (3.3412) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	5	24
<b>3</b>	0.3 g (0.8353)	0.45 mL (5.0118)	0.70 g (5.0118) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	5	24

Las reacciones de la tabla 3.8 fueron evaluadas por FT-IR. Para las primeras 2 reacciones no existió ningún cambio en el espectro.

Al analizar el espectro de FT-IR de la reacción 3, se observaron las vibraciones correspondientes a enlaces de alquinos terminales ( $3290\text{ cm}^{-1}$ ) y C-H de metilenos ( $1337\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes al Bromuro de propargilo.

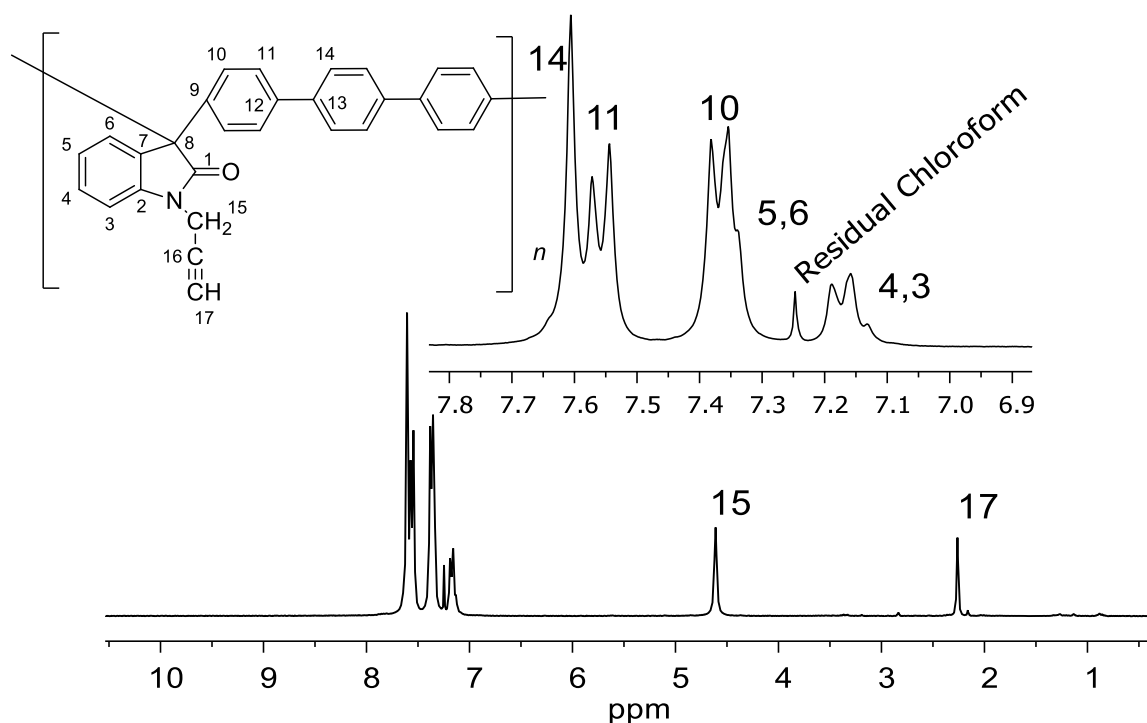


**Figura 3.36.** Espectro FT-IR del polímero **1-g** (conversión completa).

Las vibraciones correspondientes al enlace N-H desaparecieron, con esto pudimos deducir que el polímero fue modificado. Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizaron análisis de FT-RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  que se muestra en la figura 3.37 se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14 (7.1-7.7 ppm) del *p*-terfenilo.

La señales correspondientes a los protones del metileno 15 (4.6 ppm) y protones del metilo 17 (2.2 ppm) del bromuro de propargilo se observaron en el espectro. También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció.

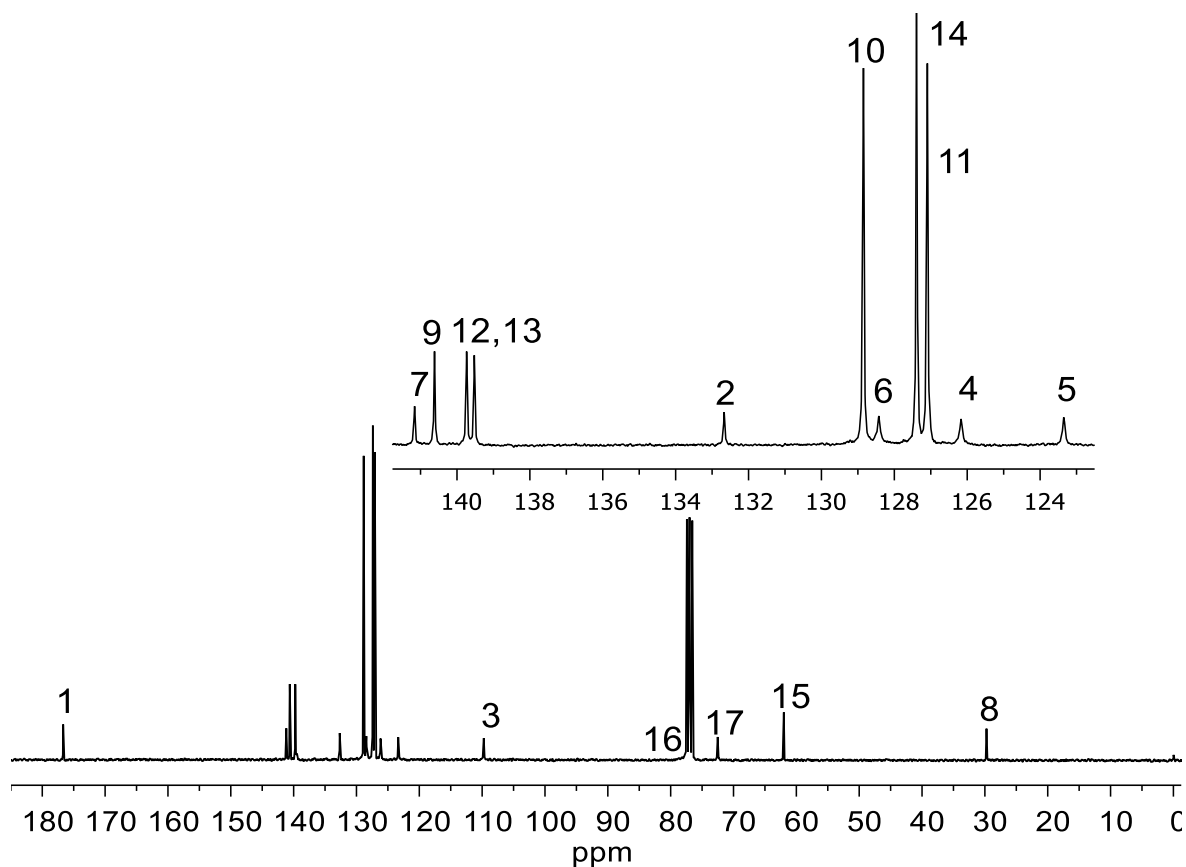


**Figura 3.37.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-g** (Cloroformo-d).

En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  que se muestra en la figura 3.38 se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina. Se detectaron 8 señales (2, 7, 8, 9, 12, 13, 16 y 17) de carbonos cuaternarios.

Por otra parte se observó las señales correspondientes al carbono del metileno 15 (63 ppm), y el carbono terminal 17 (2.2 ppm) pertenecientes al bromuro de propargilo.

Al hacer el análisis de los espectros se confirmó que la estructura propuesta por el FT-IR correspondía al polímero modificado.

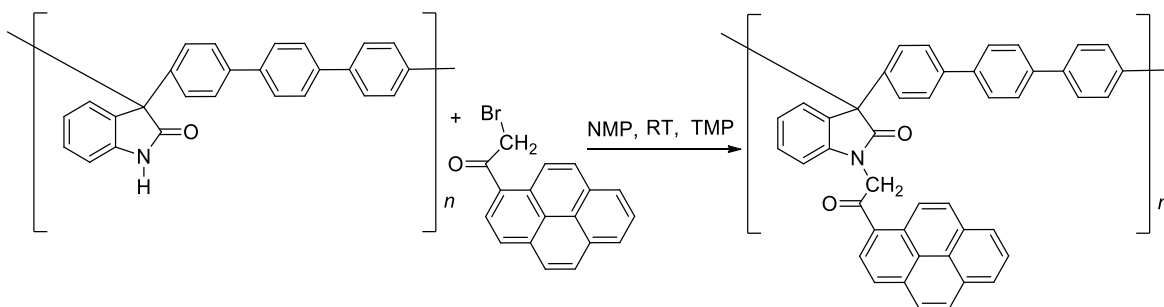


**Figura 3.38.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-g** (Cloroformo-d).

### 3.2.8 Modificación química del polímero (1-h).

La modificación química del polímero con 1-(bromoacetil) pireno se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base 2,2,6,6 tetrametilpiperidina en un periodo de 24 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 85 % en peso. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.39.





**Figura 3.39.** Modificación química con 1-(bromoacetyl) pireno.

Para encontrar las condiciones para realizar la modificación se hicieron una serie de experimentos donde se varió el exceso de los reactivos, la base empleada y la cantidad de disolvente.

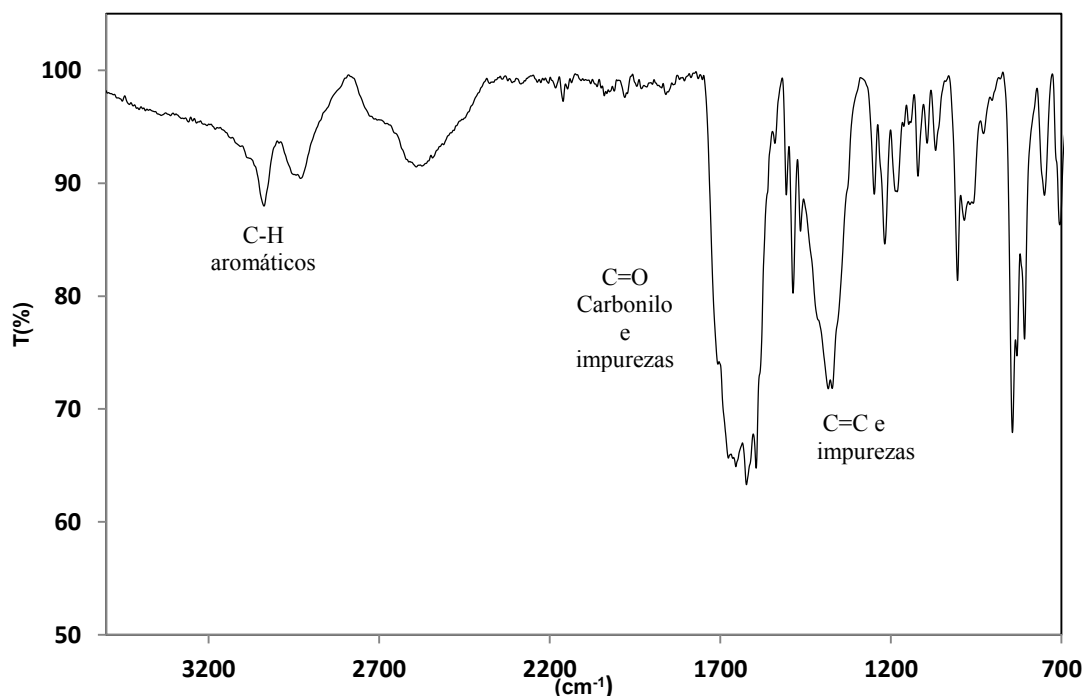
**Tabla 3.9.** Condiciones de reacción para el polímero 1-h.

	Polímero 1 (mmol)	Reactivo g (mmol)	Base g (mmol)	Exceso de reactivos (Monómero y base)	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción
<b>1</b>	0.2 gr (0.5568)	0.36 g (1.1137)	0.15 g (1.1137) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	5	24 h
<b>2</b>	0.2 gr (0.5568)	0.54 g (1.6706)	0.28 g (1.6706) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	5	24 h
<b>3</b>	0.2 gr (0.5568)	0.54 g (1.6706)	0.28 mL (1.6706) TMP	3	5	15 min
<b>4</b>	0.2 gr (0.5568)	0.27 g (0.8353)	0.14 mL (0.8353) TMP	1.5	5	15 min
<b>5</b>	0.2 gr (0.5568)	0.18 g (0.5568)	0.09 mL (0.5568) TMP	1	5	15 min
<b>6</b>	0.2 gr (0.5568)	0.36 g (1.1137)	0.19 mL (1.1137) TMP	2	10	24 h

Se analizó el FT-IR de la reacción 1, el espectro reflejó las mismas vibraciones que el polímero base, por lo cual se decidió aumentar el exceso de reactivo y de base.

Para la reacción 2 se realizó análisis de FT-IR (figura 3.40). En el espectro pudimos ver cambios respecto al polímero base, las vibraciones del grupo N-H de la isatina desaparecieron, pero el espectro presentaba mucho ruido por el  $K_2CO_3$  presente en el polímero, la muestra presentaba incrustaciones de  $K_2CO_3$  las cuales no se pudieron disolver con agua ni ácido. Se optó por realizar la modificación usando 2,2,6,6 etrametilpiperidina como base.

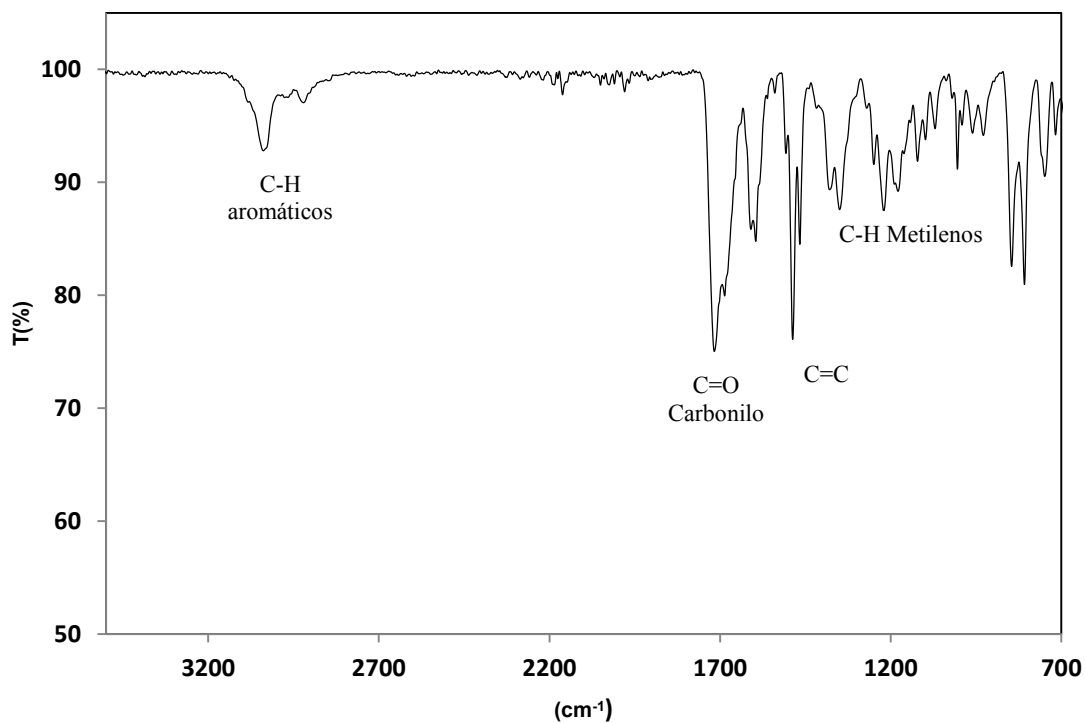
Las reacciones 3,4 y 5 donde se usó 2,2,6,6 tetrametilpiperidina como base, al transcurrir 15 minutos formaron geles insolubles, los cuales impedían su caracterización. Se decidió agregar más disolvente para hacer que la reacción fuera más diluida.



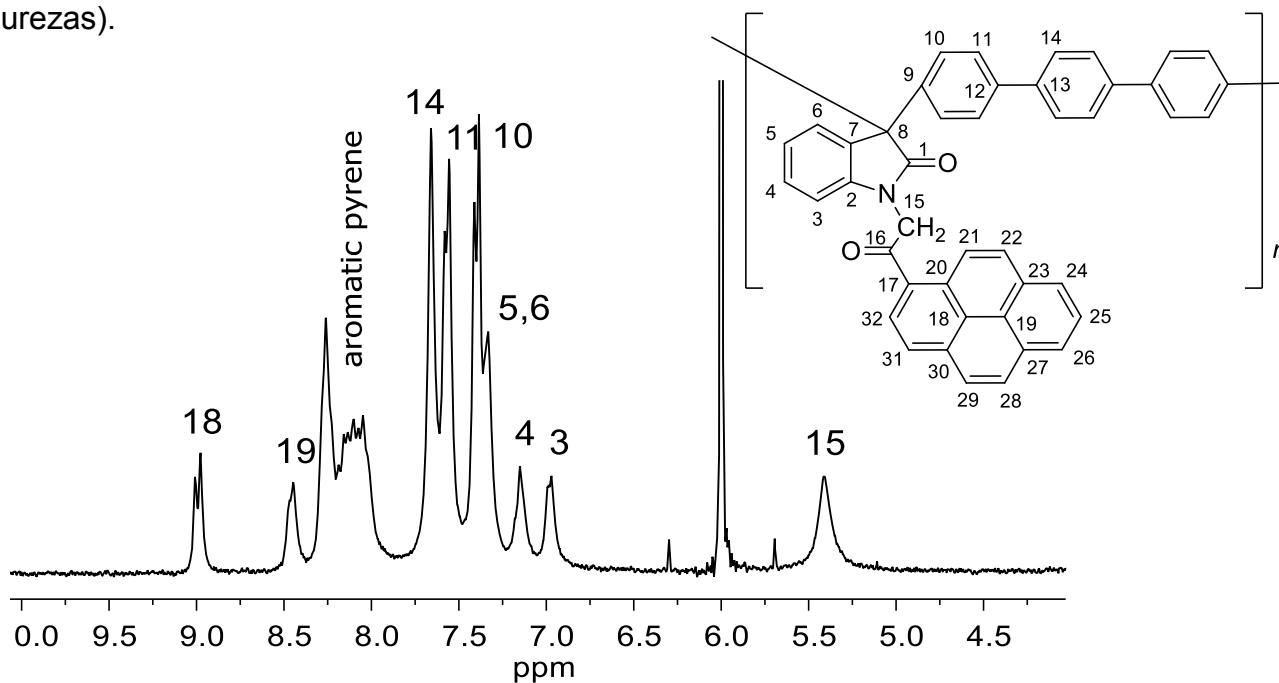
**Figura 3.40.** Espectro FT-IR del polímero **1-h** (conversión completa con impurezas).

La reacción con la que se logró modificar el polímero fue la número 6, se realizó análisis de FT-IR para la muestra (figura 3.41). En el espectro se observó que las vibraciones correspondientes a los enlaces N-H de la isatina desaparecieron, esto llevó a deducir que el polímero había sido modificado.

Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizaron análisis de FT-RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .



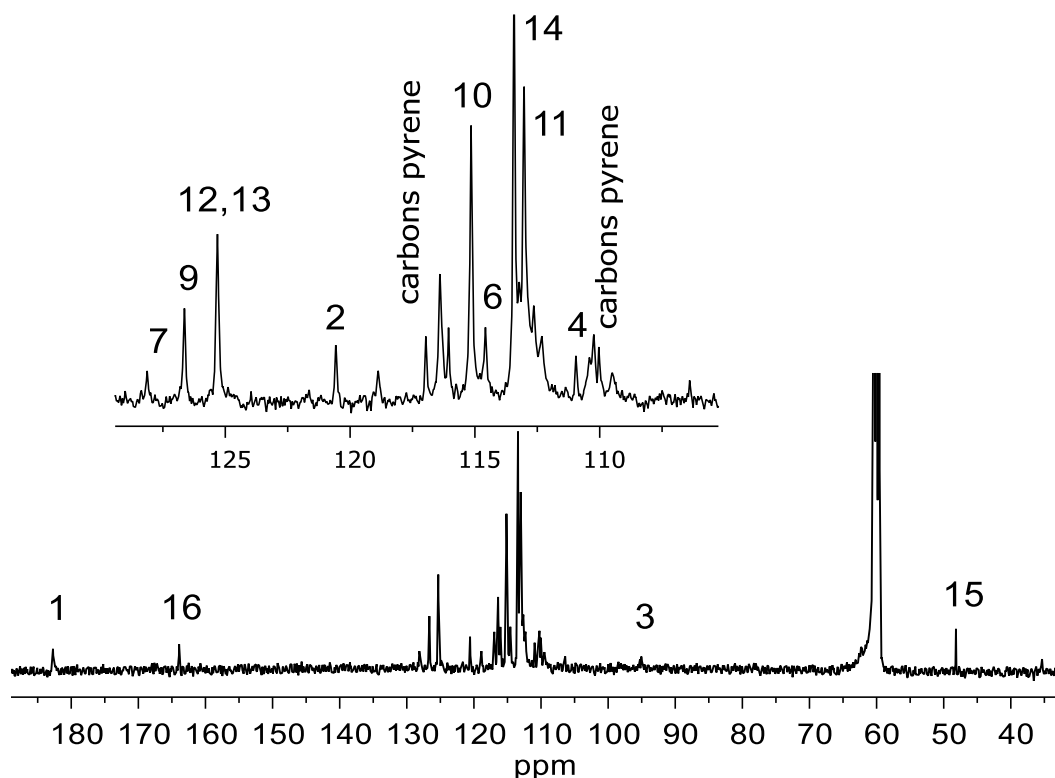
**Figura 3.41.** Espectro FT-IR del polímero **1-h** (conversión completa sin impurezas).



**Figura 3.42.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-h** (TCE- $\text{d}_2$ ).

En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  que se muestra en la figura 3.42 se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14 del *p*-terfenilo, al igual que los protones aromáticos del pireno los cuales están indicados en la imagen.

Las señales correspondientes a los protones del metileno 15 (5.7 ppm) del 1-(bromoacetil) pireno se observaron en el espectro. También el protón perteneciente a la amida de la isatina desapareció.



**Figura 3.43.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-h** (TCE- $\text{d}_2$ ).

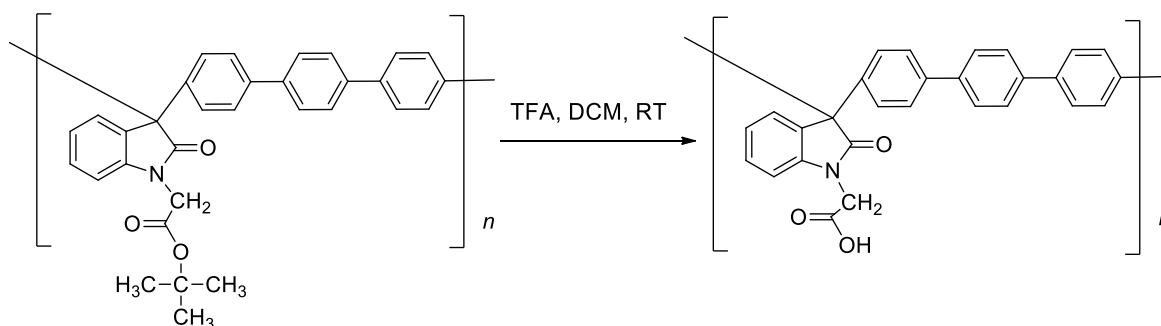
En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  que se muestra en la figura 3.43 se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina.

Por otra parte se observaron nuevas señales correspondientes a carbonos aromáticos del 1-(bromoacetil) pireno que se muestran en la imagen. Apareció una señal perteneciente al carbono del metileno del 1-(bromoacetil) pireno. Al hacer el

análisis de los espectros se confirmó que la estructura propuesta por el FT-IR antes mostrada correspondía al polímero modificado.

### 3.2.9 Modificación química del polímero (1-i).

Se realizó la modificación química del polímero **1-f** por la hidrólisis del éster del grupo lateral del polímero para formar un ácido carboxílico. La reacción se llevó a cabo en una mezcla ácida de ácido trifluoroacético (TFA) con diclorometano (DCM) por un periodo de 48 horas. El polímero obtenido presentó un rendimiento del 99 % en peso y una viscosidad inherente 2.00 dL/g. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.44.



**Figura 3.44.** Hidrólisis del polímero **1-f**.

Las condiciones de reacción para la hidrólisis del polímero **1-f** se muestran a continuación.

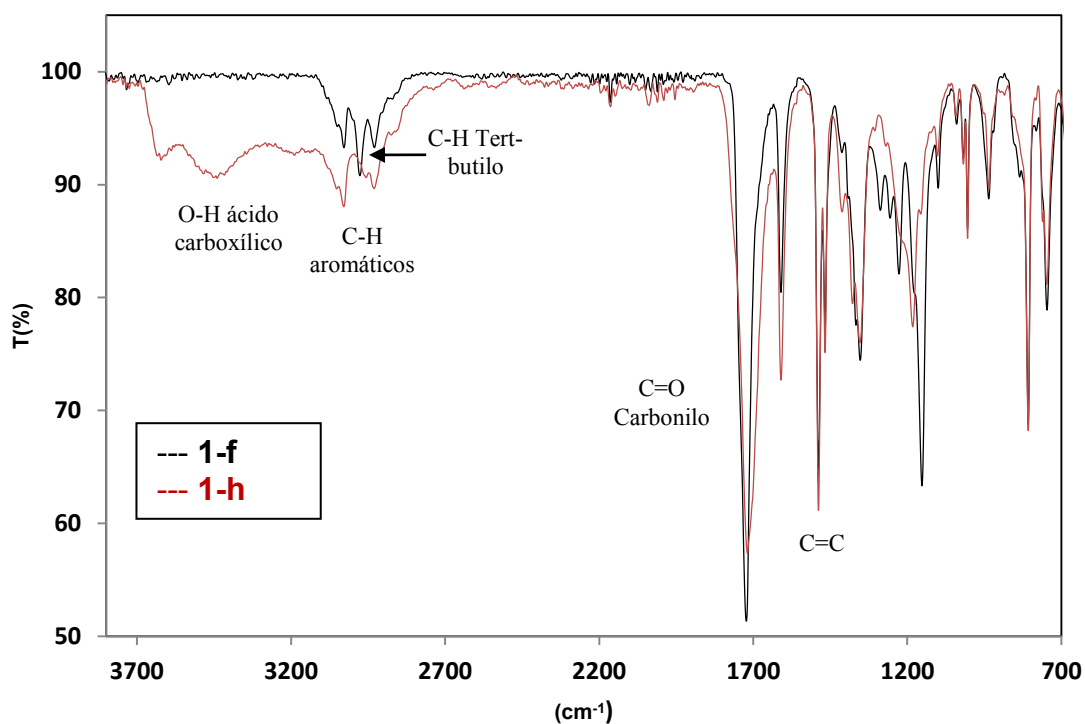
**Tabla 3.10.** Condiciones de reacción para el polímero **1-i**.

	Polímero 1-f (mmol)	TFA (mL)	DCM (mL)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento en peso
<b>1</b>	0.3 g (0.8353)	2.50	2.50	24	83%
<b>2</b>	0.3 g (0.8353)	5.00	0	24	50%
<b>3</b>	0.3 g (0.8353)	1.65	3.35	24	85%
<b>4</b>	0.3 g (0.8353)	1.25	3.75	24	99%

Todas las reacciones lograron hidrolizar el éster del polímero para formar un ácido carboxílico, de las cuatro reacciones se eligió la última, ya que esta presentó el mayor rendimiento en peso. Se realizó análisis de FT-IR para el polímero (figura 3.45), en el cual se observó un cambio respecto al polímero **1-f**.

Aparecieron en el espectro vibraciones características de enlaces O-H del ácido carboxílico, al igual la vibración de los grupos del tert-butilo desaparecieron. Por lo que se supuso que el polímero había sido modificado.

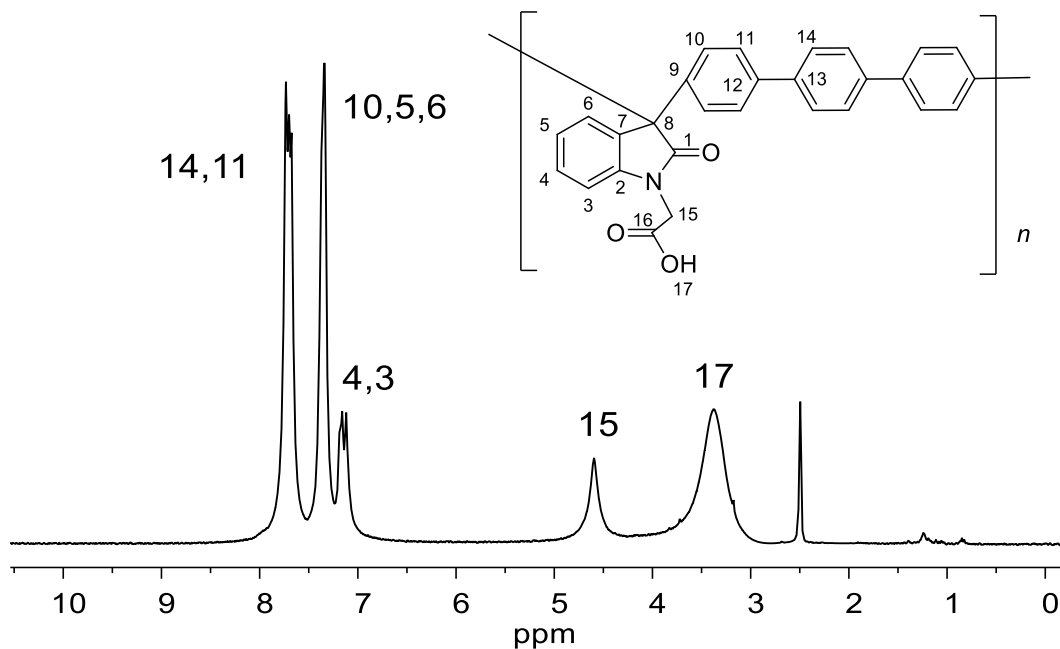
Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizaron análisis de FT-RMN para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .



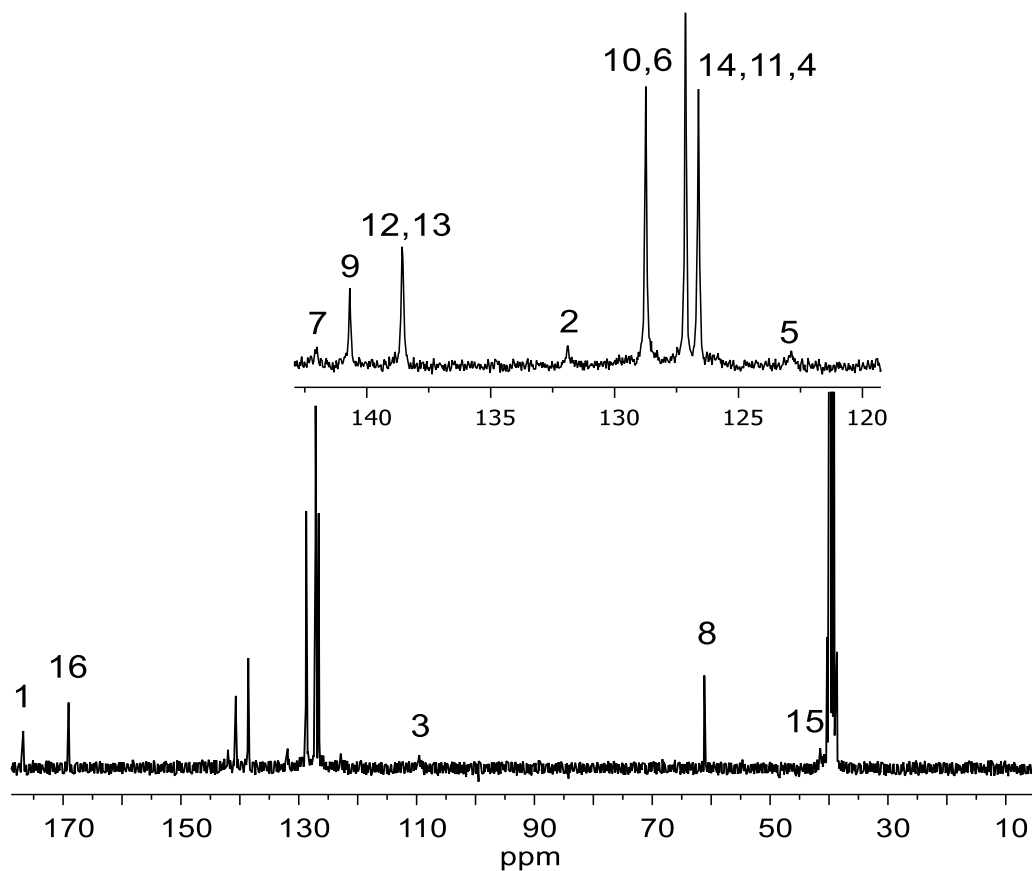
**Figura 3.45.** Espectro FT-IR de Hidrólisis del polímero **1-f**.

En el espectro de FT-RMN para  $^1\text{H}$  que se muestra en la figura 3.42 se observó en la región de campo bajo las señales correspondientes a los protones aromáticos 3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14 del *p*-Terfenilo.

La señales correspondientes a los protones del metileno 15 (4.7 ppm) y del hidroxilo 17 (3.4) del ácido carboxílico se observaron en el espectro.



**Figura 3.46.** Espectro RMN  $^1\text{H}$ , polímero **1-h** (Cloroformo-d).



**Figura 3.47.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , polímero **1-h** (Cloroformo-d).

En el espectro de FT-RMN para  $^{13}\text{C}$  que se muestra en la figura 3.43 se observaron todas las señales correspondientes para los carbonos aromáticos pertenecientes al *p*-terfenilo e isatina (3, 4, 5, 6, 10, 11 y 14). También la señal característica del carbono del carbonilo (1) perteneciente a la isatina.

Por otra parte se observaron nuevas señales correspondientes a carbonos del ácido carboxílico, una señal para el carbono del metileno 15 (42 ppm) y una para el carbonilo 16 (169 ppm). Al hacer el análisis de los espectros se confirmó que la estructura propuesta por el FT-IR antes mostrada correspondía al polímero modificado.

### 3.2.10 Síntesis de copolímero por modificación química (1-j)

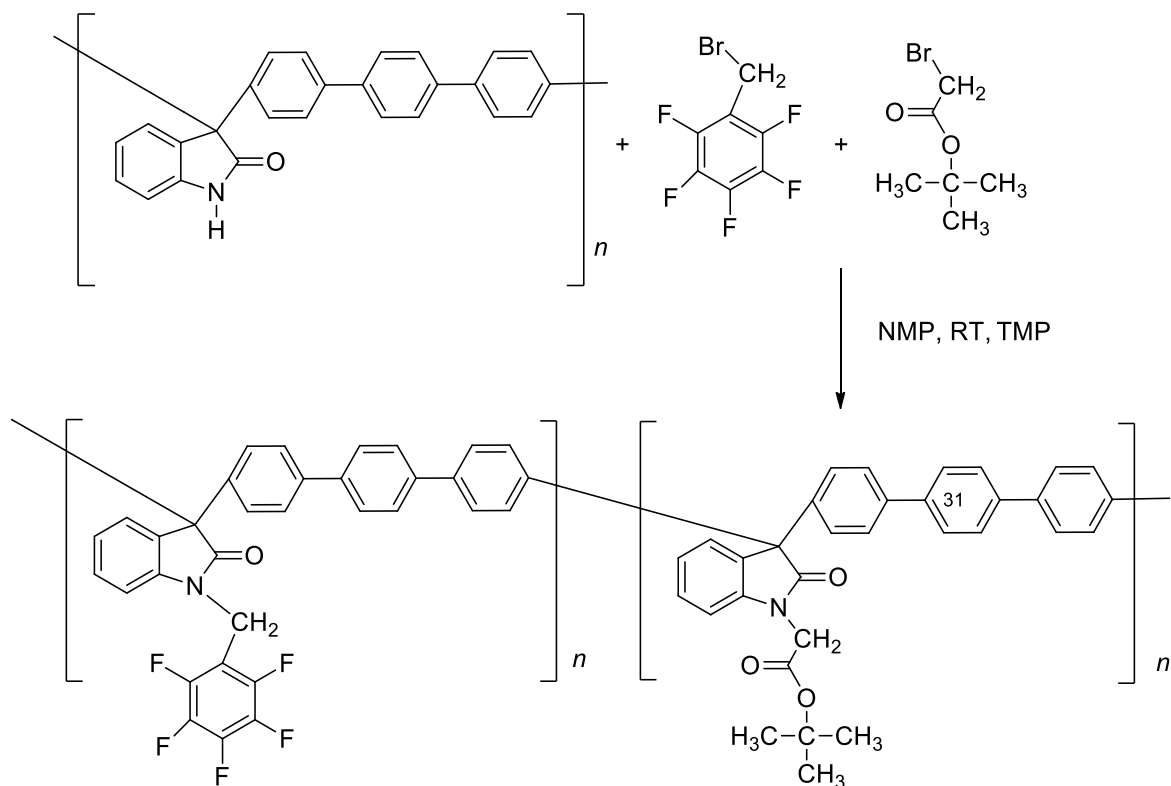
Para la síntesis del copolímero **1-j** se eligieron dos polímeros con misma reactividad (1-a y 1-f) que fueron modificados con Bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo y bromoacetato de tert-butilo. La reacción se llevó a cabo en una disolución de NMP usando como base 2,2,6,6-tetrametilpiperidina en un periodo de 24 horas.

El polímero obtenido presentó un rendimiento del 70 % en peso. El esquema de la modificación química supuesta se muestra en la figura 3.48. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 3.11.

**Tabla 3.11.** Condiciones de reacción para el copolímero **1-j**.

Polímero 1 (mmol)	Reactivos	Base TMP (mL)	Exceso de reactivos	Disolvente NMP (mL)	Tiempo de reacción (horas)
0.3 g (0.8353)	0.12 mL (0.7517)	0.12 (1.5035)	0.9	5	24

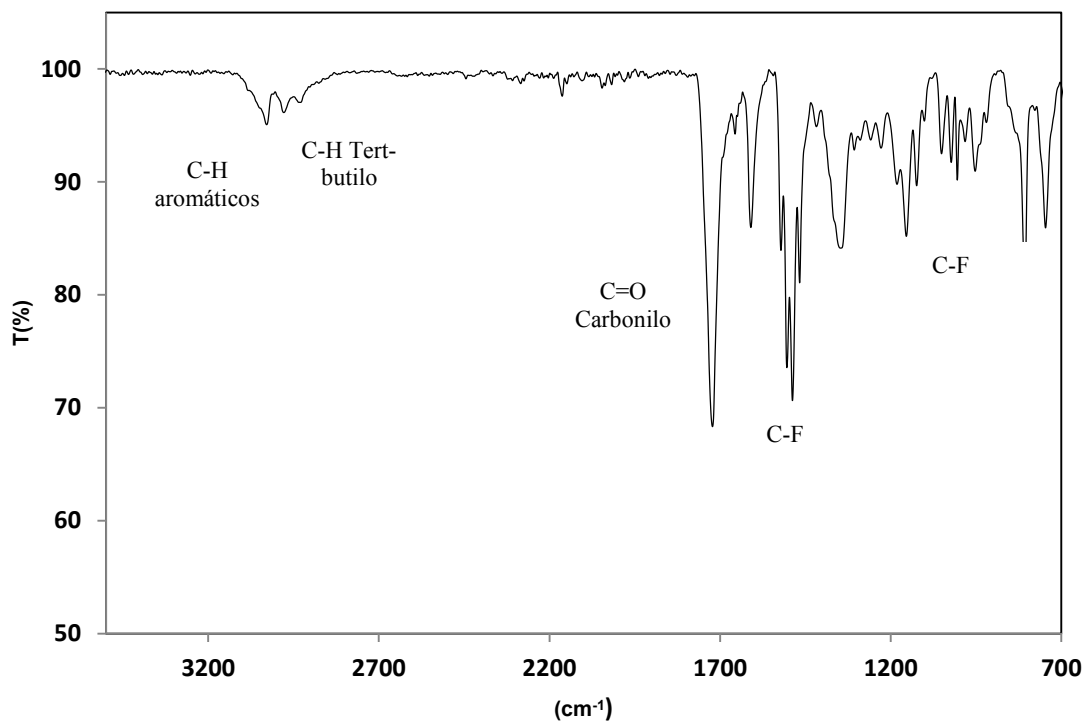




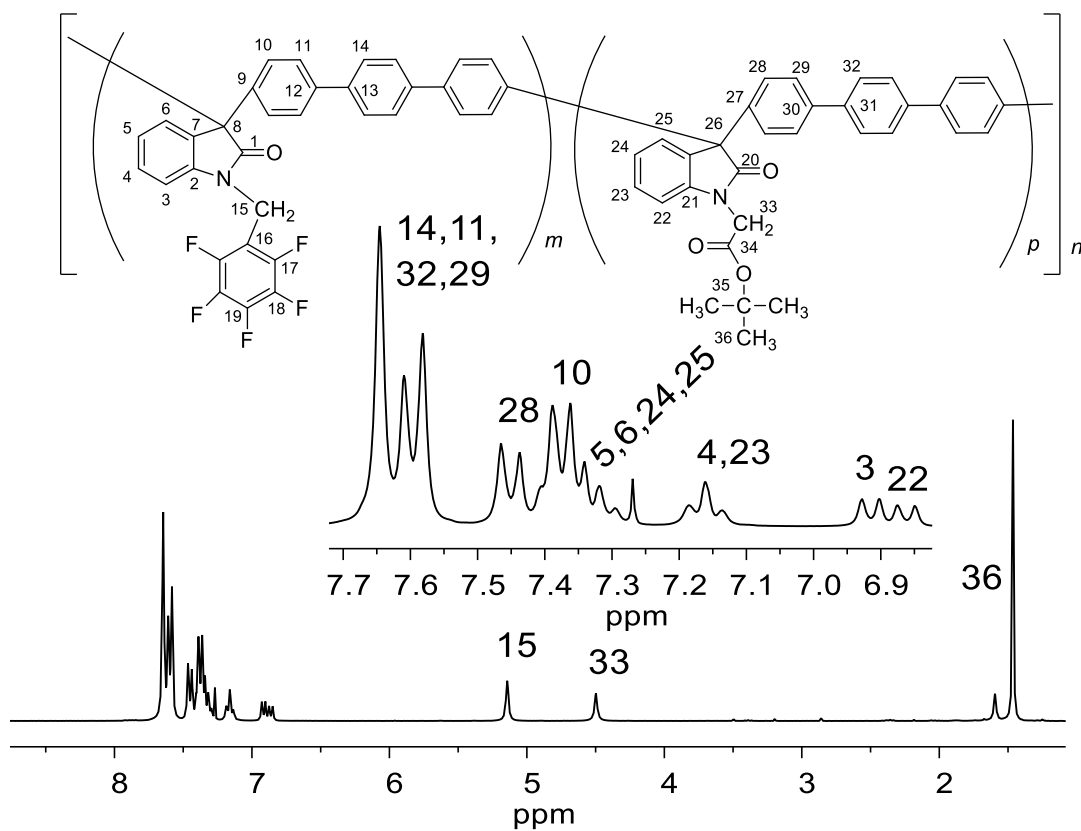
**Figura 3.48.** Síntesis de copolímero 1-j.

La reacción de la tabla 3.11 fue evaluada por FT-IR. En el espectro de la figura 3.49 se observó un cambio con respecto al polímero **1**, aparecieron las vibraciones correspondientes a enlaces C-F del pentafluorobencilo del reactivo ( $1483$  y  $1004\text{ cm}^{-1}$ ), y también las vibraciones correspondientes a los grupos tert-butilo del bromoacetato de tert-butilo.

También se observó que las vibraciones N-H de la amida del polímero base desaparecieron, esto llevó a deducir que el copolímero poseía la estructura de la figura 3.48. Para comprobar que realmente se logró la modificación química, se realizó análisis de FT-RMN para  $^1\text{H}$ .



**Figura 3.49.** Espectro FT-IR de copolímero 1-j (conversión completa).



**Figura 3.50.** Espectro RMN <sup>1</sup>H, copolímero 1-j (Cloroformo-d).

# **Capítulo 4**

## **Propiedades de los polímeros**

## 4.1 Solubilidad de los polímeros.

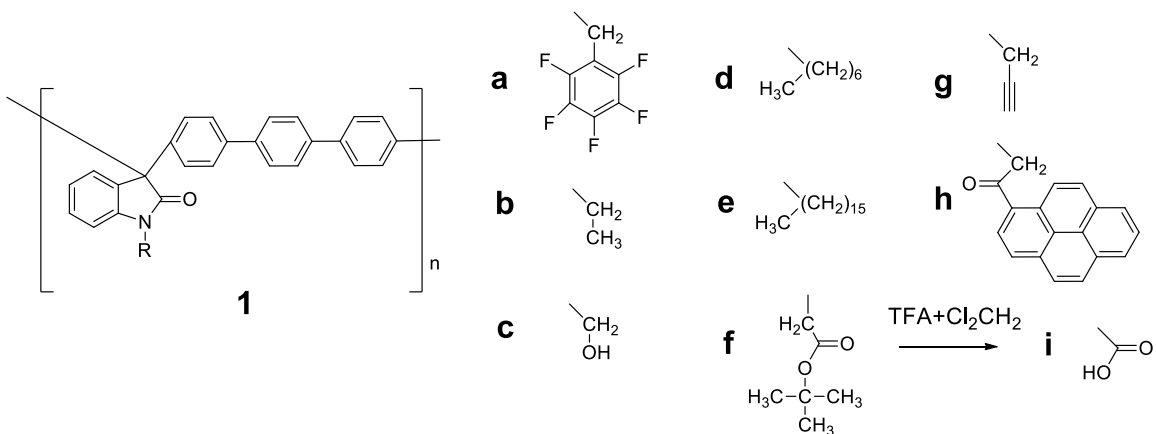
Los polímeros obtenidos fueron en su mayoría blancos a excepción de los polímeros **1-g** (beige) y **1-h** (amarillo canario). Todos los polímeros formaron fibras uniformes al precipitarse en etanol. Se observó en la tabla 4.1 que todos los polímeros son solubles en disolventes orgánicos.

**Tabla 4.1.** Solubilidad de los polímeros.

Solvente	1	1-a	1-b	1-c	1-d	1-e	1-f	1-g	1-h	1-i	1-j
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	±	+	+	±	+	±↑	+	+	±	±	+
CHCl <sub>3</sub>	±	+	+	±	+	±↑	+	+ P	±	±	+
CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	-	+	+	±	+	+	+	+	+	±	+
DCA	+	+	+	±	+	+	+	+	±↑	+	+
TFA+ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	±	+	+	±	+	+	+	+	+	+	+
DMFA	+↑↓	+↑	±	+	±	±↑	+	+	±	+	+↑
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	+↑↓	+↑↓	±	±	±	±	+↑↓	+	±	+	+↑↓
DMAC	+↑↓	+	+	+	+	+↑↓	+	+	±	+	+
1,4-Dioxano	±	+	+	+	+	+	+	+	±	+	+
THF	±	+	+	±	+	+	+	+	±	±	+
Ciclohexanon a	+	+	+	+	+	+ P	+	+	±	+	+

+ Soluble, +P Parcialmente soluble, +↑Soluble con calentamiento (~60°C), +↑↓Soluble con calentamiento (~60°C) y al enfriarse precipita, ±Hinchado, ±↑Hinchado con calentamiento (~60°C), - insoluble.

Las modificaciones se muestran a continuación, donde R es: **a, b, c, d, e, f, g, h, i y j** es el copolímero modificado con los sustituyentes **a y f**.



Al observar la tabla 4.1 nos percatamos que los grupos laterales influyen en su mayoría sobre la solubilidad del polímero. El polímero base (**1**) presentó solubilidad solo en 3 disolventes (DCA, NMP y ciclohexanona) en cambio los polímeros modificados con grupos laterales alquilo (**1-b**, **1-d**, **1-e**, **1-f**, **1-g**) fueron solubles en muchos más disolventes. De igual forma la modificación con un grupo arilo (bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo) presentó solubilidad en la mayoría de los disolventes. Los polímeros **1-b**, **1-d**, **1-e**, los cuales presentan cadenas alifáticas de menor a mayor tamaño demostraron que entre mayor sea la cadena alifática el polímero presentará menor solubilidad en disolventes orgánicos.

Los polímeros modificados con terminación O-H que corresponden a las nomenclaturas **1-c** y **1-i** presentaron buena solubilidad en la mayoría de los disolventes. El copolímero **1-j** que en su estructura contiene grupos alquilo-arilos presentó excelentes propiedades de solubilidad en comparación del polímero base. La excepción fue el polímero **1-h** que fue soluble solo en 3 disolventes, al igual que el polímero base. Al hacer las comparaciones de los polímeros modificados con respecto al polímero base observamos que existe una tendencia en la solubilidad del polímero, que depende del grupo que se encuentre unido al nitrógeno.

## 4.2 Análisis térmicos de los polímeros.

Se realizaron análisis termogravimétricos para todos los polímeros en atmósferas controladas de aire y nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20°C/min (temperatura ambiente) hasta a 800°C.

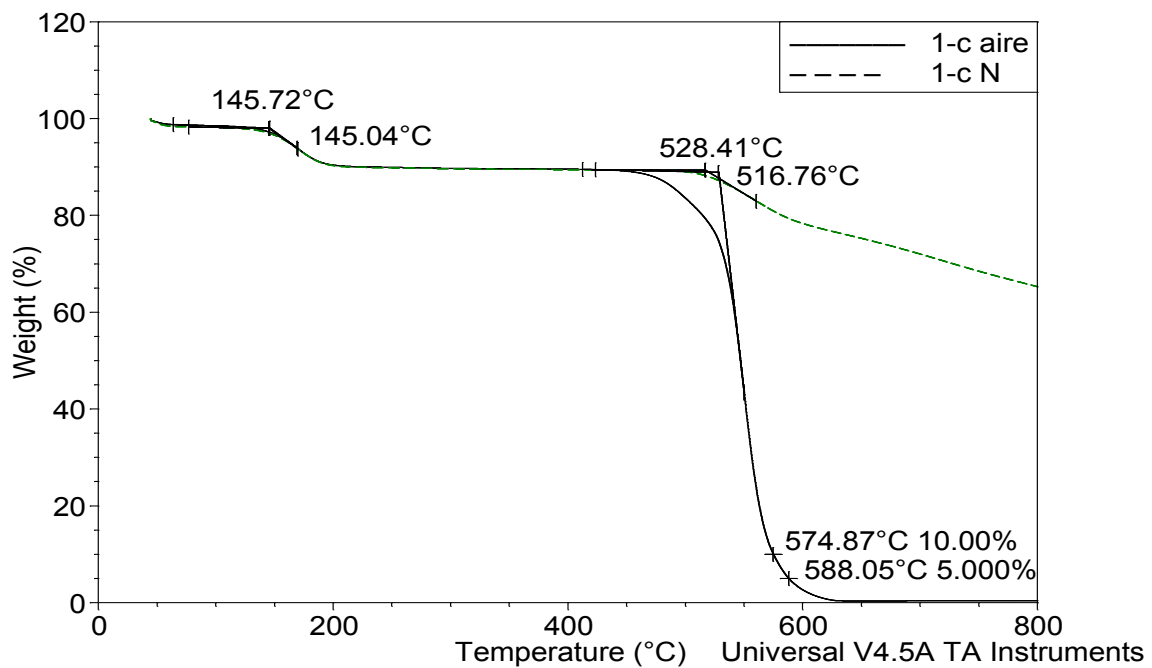
Todos los polímeros presentaron alta termoestabilidad poseyendo una temperatura de descomposición ( $T_d$ ) por encima de los 500 °C. Los resultados de la temperatura de descomposición para cada polímero se muestran a continuación:

**Tabla 4.2.** Temperatura de descomposición.

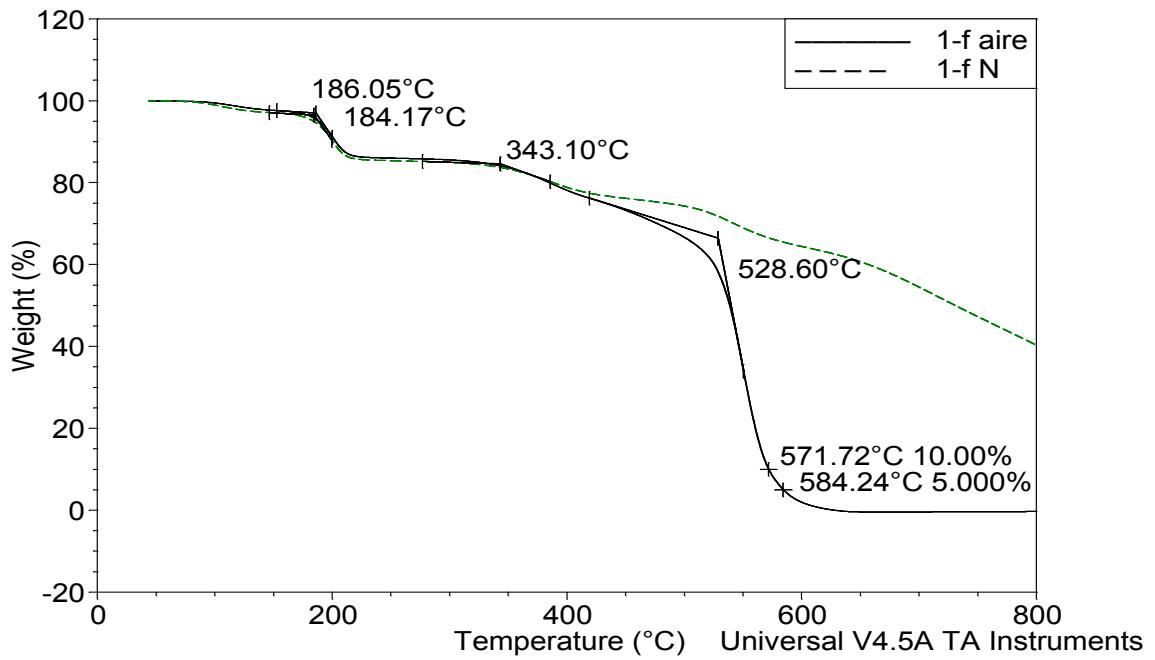
Polímero	Td °C Aire	Td °C Nitrógeno
<b>1</b>	533.9	536.1
<b>1-a</b>	507.5	441.9
<b>1-b</b>	527.8	534.2
<b>1-c</b>	145.7 y 528.4	145. y 516.7
<b>1-d</b>	519.6	463.6
<b>1-e</b>	485.2	388.7
<b>1-f</b>	165 y 528.6	184.1 y 343.1
<b>1-g</b>	519.8	482.7
<b>1-h</b>	293.6 y 522.7	421.7
<b>1-i</b>	530.2	346.4 y 517.7
<b>1-j</b>	204.62 y 510.40	205.56 y 436.19

Al comparar el polímero **1** con los polímeros modificados, se observó que la temperatura de descomposición sufre cambios de  $T_d$  no mayores a los 50 °C. Lo cual se consideró un buen parámetro, ya que aún siguen presentando alta termoestabilidad, con la diferencia que aumentaron sus propiedades de solubilidad, lo que facilita su procesamiento. Cuatro polímeros presentaron descomposición por etapas los cuales fueron los polímeros **1-c**, **1-f**, **1-h** y **1-j**, estos se muestran en las figuras 4.1,2,3 y 4. Al observar las gráficas se pudo deducir que los polímeros sufrieron una pérdida de sus grupos laterales antes de su completa descomposición, por lo tanto estos sustituyentes presentan un camino de descomposición rápida, 3 de estos polímeros contienen en su estructura enlaces

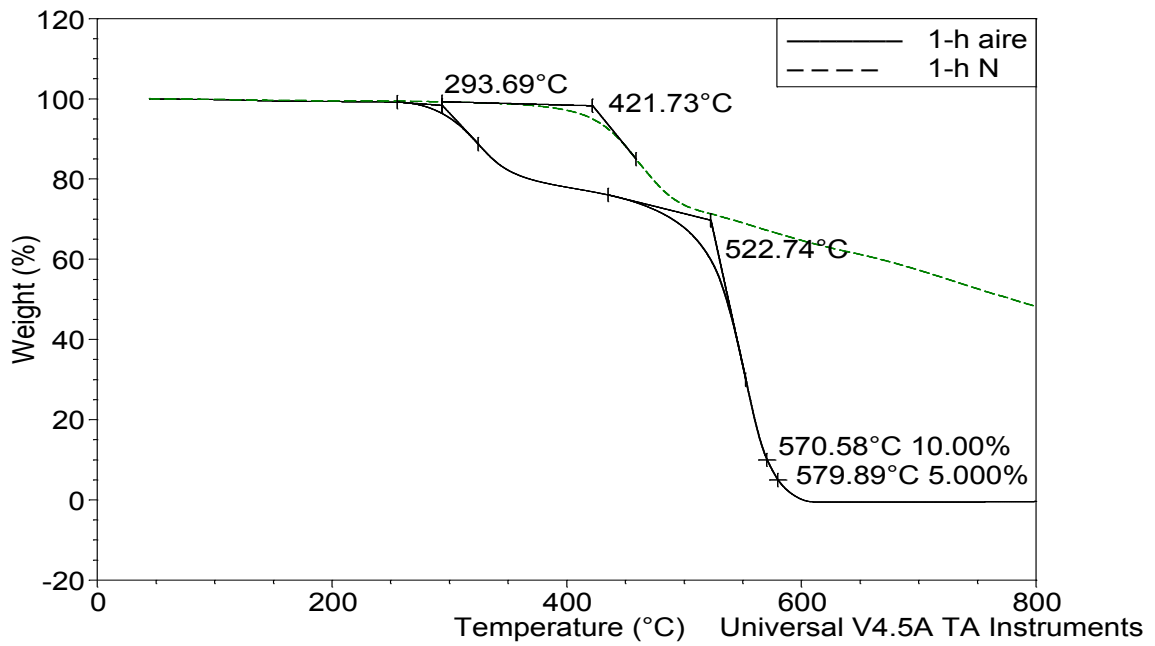
C-O, donde se podría decir que la descomposición empieza. Estos tipos de polímeros que sufren descomposición por etapas pueden ser usados para aplicaciones de permeación de gases, aunque primero se deben hacer dichas pruebas para comprobar su eficiencia. Por otra parte los polímeros con sustituyentes alifáticos no sufrieron pérdida por etapas, esto demuestra que sustituyentes alifáticos hacen al polímero térmicamente más estable (figura 4.5).



**Figura 4.1.** Análisis termogravimétricos, aire y nitrógeno para polímero 1-c.

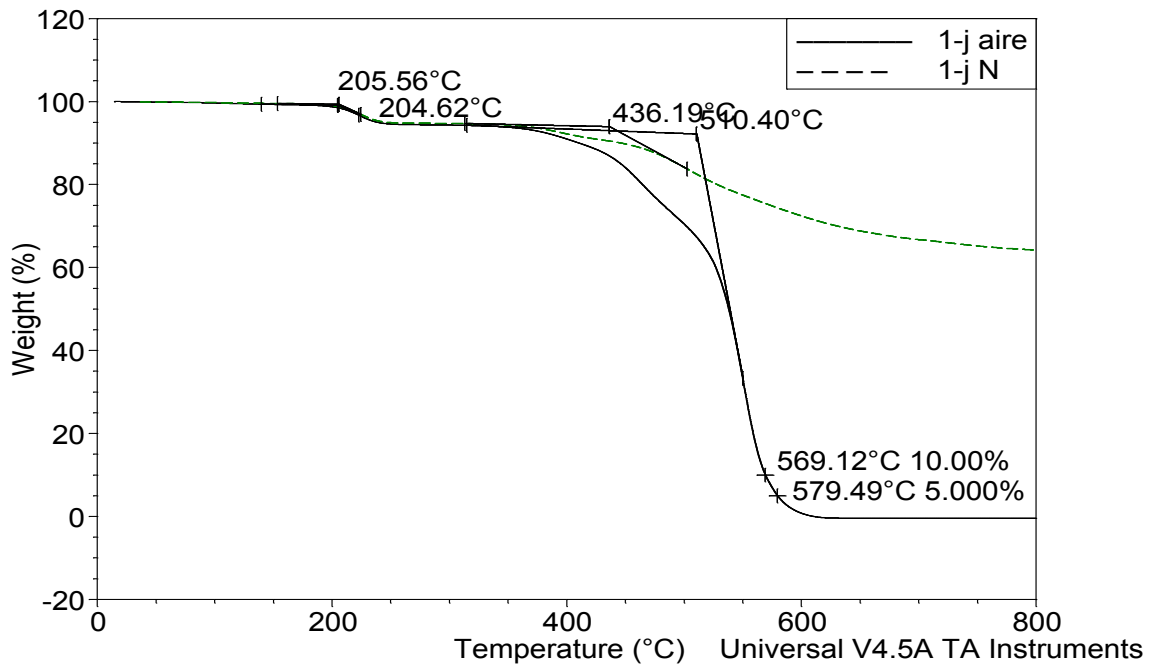


**Figura 4.2.** Análisis termogravimétricos, aire y nitrógeno para polímero 1-f.

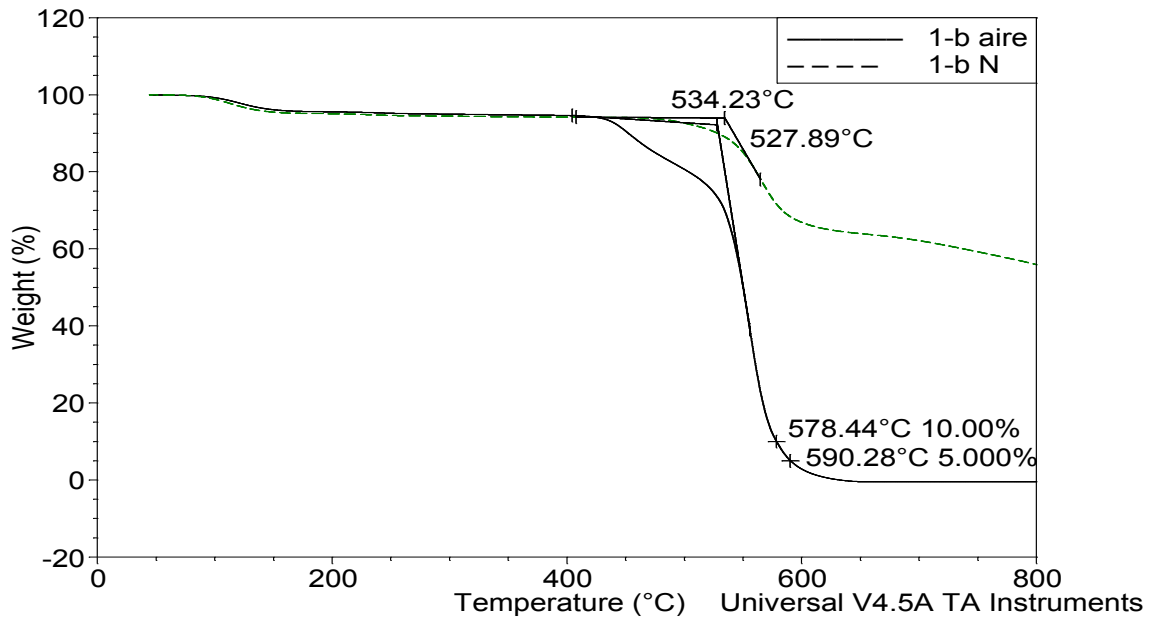


**Figura 4.3.** Análisis termogravimétricos, aire y nitrógeno para polímero 1-h.





**Figura 4.4.** Análisis termogravimétricos, aire y nitrógeno para polímero 1-j.



**Figura 4.5.** Análisis termogravimétricos, aire y nitrógeno para polímero 1-b.

### 4.3 Medida de viscosidad inherente de los polímeros.

Se determinó la viscosidad inherente de los polímeros a través de un viscosímetro tipo Ubbelohde sumergido en un baño maría a temperatura constante de 25°C, el tiempo de caída de la disolución se midió con un cronometro manual. Primero se corrió un estándar con NMP y después se midieron las viscosidades de los polímeros disueltos. Los resultados de viscosidades inherentes se encuentran en la siguiente tabla:

**Tabla 4.3.** Medidas de viscosidad inherente.

Polímero	Viscosidad dL/g
<b>1</b>	1.88
<b>1-a</b>	1.31
<b>1-b</b>	1.58
<b>1-c</b>	1.69
<b>1-d</b>	1.52
<b>1-e</b>	1.24
<b>1-f</b>	1.29
<b>1-i</b>	2.00

La viscosidad inherente en polímeros nos ayuda a tener una aproximación del peso molecular [13]. En reportes de pesos moleculares absolutos de polímeros con estructuras similares a los presentados, se ha observado que hay una estrecha relación con sus viscosidades inherentes, entre mayor sea su viscosidad inherente, su peso molecular aumenta. Para viscosidades de  $1.8 \pm 0.5$  se han reportado pesos moleculares absolutos de 700 mil o más de 1 millón de g/mol [9]. Por lo que se puede suponer que nuestros polímeros poseen altos o ultra altos pesos moleculares en comparación de la mayoría de polímeros sintetizados vía policondensación.

#### 4.4 Formación de películas de los polímeros.

Se obtuvieron películas de los diferentes polímeros mediante la técnica de disolución- evaporación (casting). El diámetro del recipiente que contenía la película fue de 4.5 cm. El método consiste en verter la disolución de polímero-disolvente en un recipiente cilíndrico colocado en una superficie plana con nivel. Al evaporarse el disolvente se forma una película circular homogénea. Los diámetros y porcentajes de encogimiento de las diferentes películas se muestran a continuación:

**Tabla 4.4.** Diámetros y porcentajes de encogimiento de películas.

<b>Polímero</b>	<b>Diámetro (cm)</b>	<b>Encogimiento (%)</b>
<b>1</b>	4.3	4.5
<b>1-a</b>	4.1	8.9
<b>1-b</b>	4.0	11.2
<b>1-c</b>	4.5	0
<b>1-d</b>	4.3	4.5
<b>1-e</b>	4.3	4.5
<b>1-f</b>	4.3	4.5
<b>1-g</b>	2.5	44.5
<b>1-i</b>	4.5	0
<b>1-j</b>	4.2	6.7

La mayoría de los polímeros pueden formar películas, lo que los hace aptos para diferentes aplicaciones, como películas para separación de gases. El polímero modificado con 1-(bromoacetil) pireno (**1-h**) fue difícil de disolver con poco disolvente esto impidió la formación de película al presentar alta viscosidad, lo que impedía que el polímero disuelto se vertiera homogéneamente en el recipiente.

## 4.5 Pruebas de tensión de los polímeros.

Se realizaron pruebas de tensión sobre las películas de los polímeros, a partir de gráficos se obtuvieron valores de módulo de elasticidad (E), límite elástico ( $\sigma_Y$ ), esfuerzo a la rotura ( $\sigma_R$ ) y alargamiento a la rotura ( $\epsilon_R$ ), de los diversos polímeros, los valores promedios de las pruebas se presentan en la tabla 4.5.

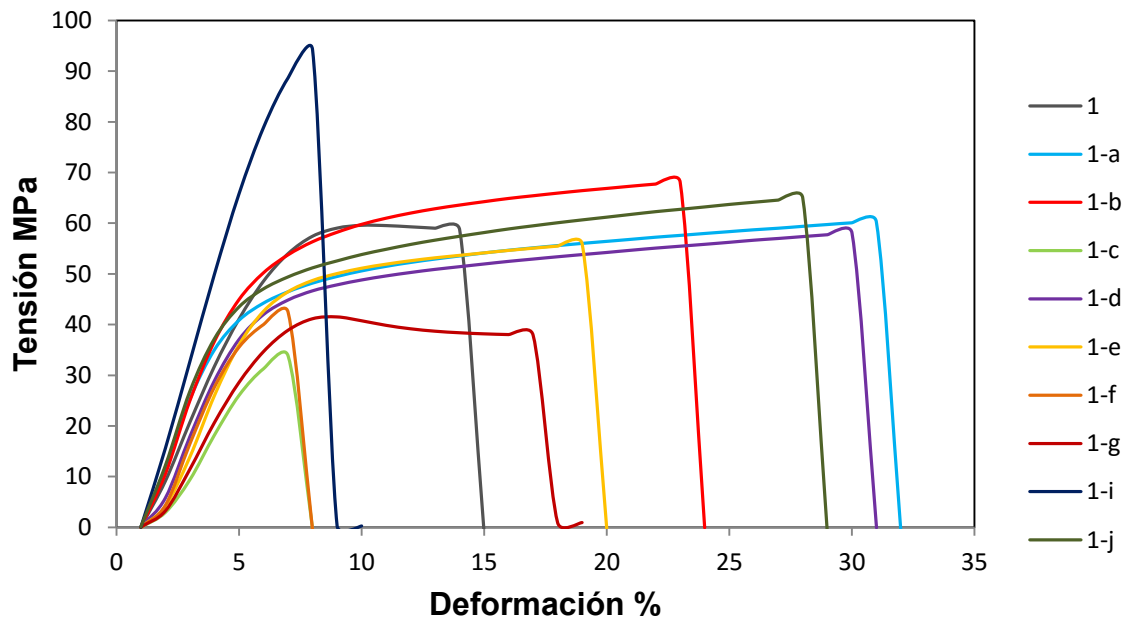
**Tabla 4.5.** Pruebas de tensión.

Polímero	(E) MPa	( $\sigma_Y$ )MPa	( $\epsilon$ ) %	( $\sigma_R$ )MPa	( $\epsilon_R$ ) %
<b>1</b>	1153.84	35.00	3.10	58.70	14.00
<b>1-a</b>	1364.89	39.00	4.00	60.32	30.05
<b>1-b</b>	1412.00	39.00	3.00	68.10	22.05
<b>1-c</b>	843.03	24.00	4.10	33.80	7.33
<b>1-d</b>	1031.99	37.00	2.80	58.06	29.80
<b>1-e</b>	1189.10	35.00	3.60	55.50	18.90
<b>1-f</b>	1124.51	33.50	3.30	40.00	7.30
<b>1-g</b>	410.00	18.50	5.50	37.90	17.00
<b>1-i</b>	1973.97	51.00	2.80	94.40	7.80
<b>1-j</b>	1444.29	41.00	3.20	65.10	27.00

En la figura 4.6 se observó el comportamiento mecánico de los diferentes polímeros, existieron cambios significativos en la mayoría de los polímeros modificados comparados con el polímero **1**. Los polímeros **1-c**, **1-f** y **1-i** fueron los polímeros con menos elongación, estos poseen grupos laterales con enlaces C-O, deducimos que al agregar grupos laterales con este tipo de enlace los polímeros presentaran poca deformación.

El polímero con mayor elongación fue el **1-a**, que posee grupos laterales arilo con enlaces C-F, aunque todos los polímeros restantes presentaron mayor porcentaje de elongación a comparación del polímero base, por lo tanto la modificación química del polímero base con grupos arilo y alquilo aumenta sus propiedades de elongación. El polímero que presentó mayor resistencia a la ruptura fue el polímero **1-i**, este polímero posee un ácido carboxílico como grupo lateral, de la misma forma, deducimos que al agregar un grupo lateral, en este caso ácido carboxílico al polímero base podemos obtener mejores propiedades de

resistencia a la ruptura. Al hacer el análisis se puede deducir que la modificación química del polímero **1** ayuda a incrementar sus propiedades mecánicas.



**Figura 4.6.** Gráfica Tensión contra deformación de los polímeros.

# **Capítulo 5**

**Conclusiones.**

## Conclusiones.

- Se sintetizó un polímero de alto peso molecular basado en isatina y *p*-terfenilo a temperatura ambiente, y se modificó químicamente agregando grupos laterales de alquilo y arilo, obteniendo 10 nuevos polímeros con estructuras únicas en condiciones suaves.
- Se establecieron condiciones adecuadas de modificación química con compuestos bromados en el grupo oxindol para el polímero basado en isatina y *p*-terfenilo (temperatura, base, tiempo de reacción y cantidad de reactivos).
- Se incrementó la solubilidad del polímero basado en isatina y *p*-terfenilo al incorporarse grupos laterales alquilo y arilo.
- Se caracterizaron polímeros obtenidos por técnicas de Espectroscopía infrarroja (IR), Resonancia magnética nuclear (RMN), Análisis térmicos, pruebas de tensión, y medidas de viscosidad inherente, creando una nueva gama de polímeros lineales que poseen buenas propiedades térmicas y altos pesos moleculares.
- Los polímeros modificados demostraron resistencia a altas temperaturas ( $T_d > 480$  °C).
- Los datos de RMN confirmaron que las reacciones de modificación química no procedieron con reacciones colaterales ni tampoco hubo descomposición de los mismos.
- Se sintetizó un nuevo polímero polifuncional conformado de grupos laterales alquilo-arilo (**1-j**).
- Se lograron formar películas homogéneas con buena resistencia a la tensión.
- Se mejoraron las propiedades mecánicas: elongación (**1-a**, **1-b**, **1-d**, **1-e**, **1-g** y **1-j**) y esfuerzo a la cedencia (**1-a**, **1-b**, **1-i** y **1-j**) del polímero basado en isatina y *p*-terfenilo al incorporarse grupos laterales alquilo y arilo.

## Bibliografía.

- [1] W. D. Callister, Jr. Fundamentals of Materials Science and Engineering, and Integrate Approach., 7<sup>th</sup> ed. Wiley-Interscience., **2007**.
- [2] G. Odian. Principles of polymerization. 4<sup>th</sup> ed. Wiley-Interscience., **2006**.
- [3] R. O. Ebewe. Polymer science and technology. CRC Press., **2000**.
- [4] M. Kontopoulou, Advances in Chemically Modified and Functionalized Polymers. Macromol. React. Eng., **2014**, 8, 67–68.
- [5] T. Ohwada, *Reviews on Heteroatom Chemistry.*, **1995**, 12, 179.
- [6] Y. Sato, M. Yato, T. Ohwada, S. Saito, K. Seudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3037.
- [7] H. M. Colquhoun, M. G. Zolotukhin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev, *Macromolecules.*, **2001**, 34, 11.
- [8] M. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, *Chem. Comm.*, **2002**, 1030.
- [9] A. Cruz, M. Hernandez, M. Gutiérrez, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, *Macromolecules*, **2012**, 3, 7.
- [10] A. García, Tesis Síntesis de nuevos polímeros funcionales Poliarilenoxiendiolos., **2009**, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [11] R. B. Seymour, C. E. Carraher, Polymer Chemistry an Introduction, 3th Edition, *Press*, **1992**, 7.
- [12] M. Lazár, T. Bleha, J. Rychý. Chemical reactions of natural and synthetic polymers, Ellis Horwood Limited **2006**.
- [13] W. Billmeyer, Jr. Ciencia de los polímeros, Reverté., **2004**.
- [14] S. J. Garden, J. C. Torres, A. A. Ferriera, R. B. Silva, A. C. Pinto, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1501.
- [15] R. Stollé, *J. Prakt. Chem.*, **1922**, 105, 137.
- [16] R. Stollé, *Ber.*, **1913**, 46, 3915.
- [17] P. G. Gassman, B. W. Cue Jr, T-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1344
- [18] P. G. Gassman, T. J. van Bergen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5508.

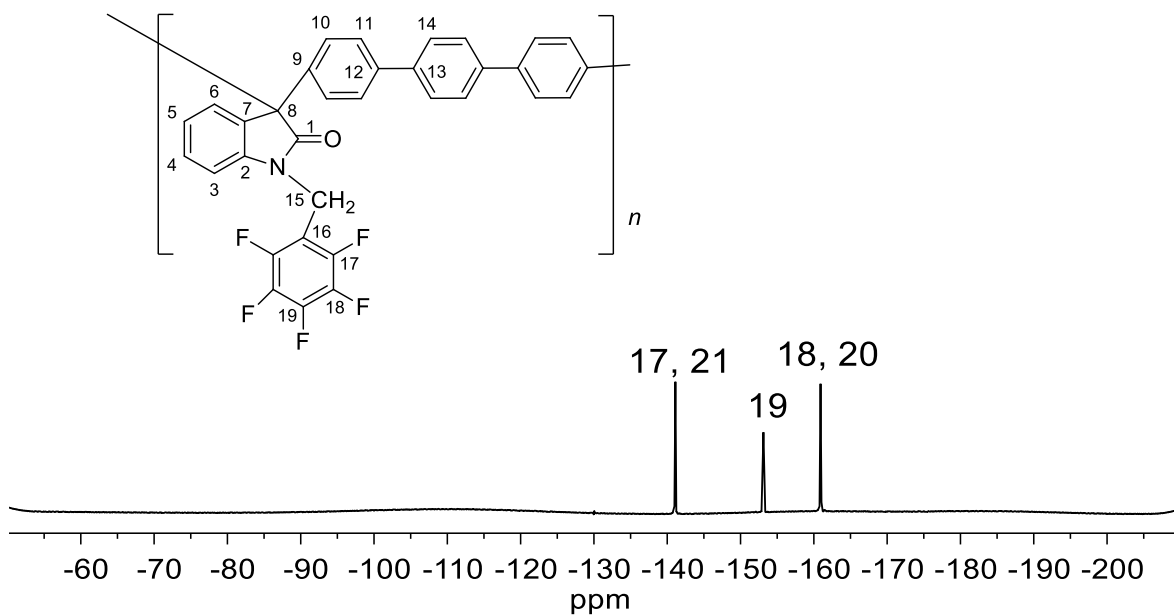


- [19] P. G. Gassman, G. Gruetzmacher, T. J. van Bergen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5512.
- [20] Y. Guo, F. Chen, *Zhongcaoyao*, **1986**, *17*, 8. (CA 104:213068f)
- [21] M. Yoshikawa, T. Murakami, A. Kishi, T. Sakurama, H. Matsuda, M. Nomura, H. Matsuda, M. Kubo. *Chem. Pharm. Bull.*, **1998**, *46*, 886.
- [22] J. Bergman, J. O. Lindström, U. Tilstam. *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 2879.
- [23] L. Wei, Q. Wang, X. Liu, *Yaowu Fenxi Zazhi.*, **1982**, *2*, 288. (CA 98:95726b)
- [24] M. Ischia, A. Palumbo, G. Prota, *Tetrahedron.*, **1988**, *44*, 6441.
- [25] A. Palumbo, M. Ischia, G. Misuraca, G. Prota, *Biochim. Biophys. Acta*, **1989**, *990*, 297.
- [26] E. Kambli, *Helv. Chim. Acta.*, **1941**, *24*, 93.
- [27] A. Hantzsch, *Ber.*, **1921**, *54B*, 1221,1257.
- [28] M. Kohn, A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **1913**, *34*, 1714.
- [29] A. Binz, R. Heuter, *Ber.*, **1915**, *48*, 1038; E. Knoevenagel, *J. Prakt. Chem.*, 1914, *89*, [2], 46; R. Möhlau, H. Litter, *J. Prakt. Chem.*, **1906**, *73*, [2], 449.
- [30] A. Engelhardt, *Jahresber*, 1855, 541; *J. Prakt. Chem.*, **1855**, *65*, [1], 261.
- [31] I. Ostromisslenski, *Ber.*, **1907**, *40*, 4972; 1908, *41*, 3032.
- [32] R. Pummerer, *Ber.*, **1911**, *44*, 388; R. Pummerer, M. Göttler, *Ber.*, 1909, *42*, 4269.
- [33] J. Buraczewski, L. Marchlewski, *Ber.*, **1901**, *34*, 4010; A. Korczynski, L. Marchlewski, *Ber.*, **1902**, *35*, 4337.
- [34] L. Marchlewski, *J. Prakt. Chem.*, **1899**, *60*, [2], 407; E. Schunck, L. Marchlewski, *Ber*, 1985, *28*, 2527.
- [35] L. Marchlewski, L. G. Radcliffe, *Ber.* , **1899**, *32*, 1869; 1901, *34*, 1113.
- [36] G. Heller, O. Nützel, *J. Prakt. Chem.*, **1907**, *77*, [2], 145.
- [37] G. Gysae, *Ber.*, **1893**, *26*, 2484.
- [38] M. S. Shmidt, A. M. Reverdito, L. Kremenchuzky, I. A. Perillo, M. M. Blanco, *Molecules.*, **2008**, *13*, 831.
- [39] W. Borsche, W. Jacobs, *Ber.*, **1914**, *47*, 354
- [40] P. Friedlander, S. Kielbasinski, *Ber.*, **1911**, *44*, 3098
- [41] M. Kohn, A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **1913**, *34*, 789

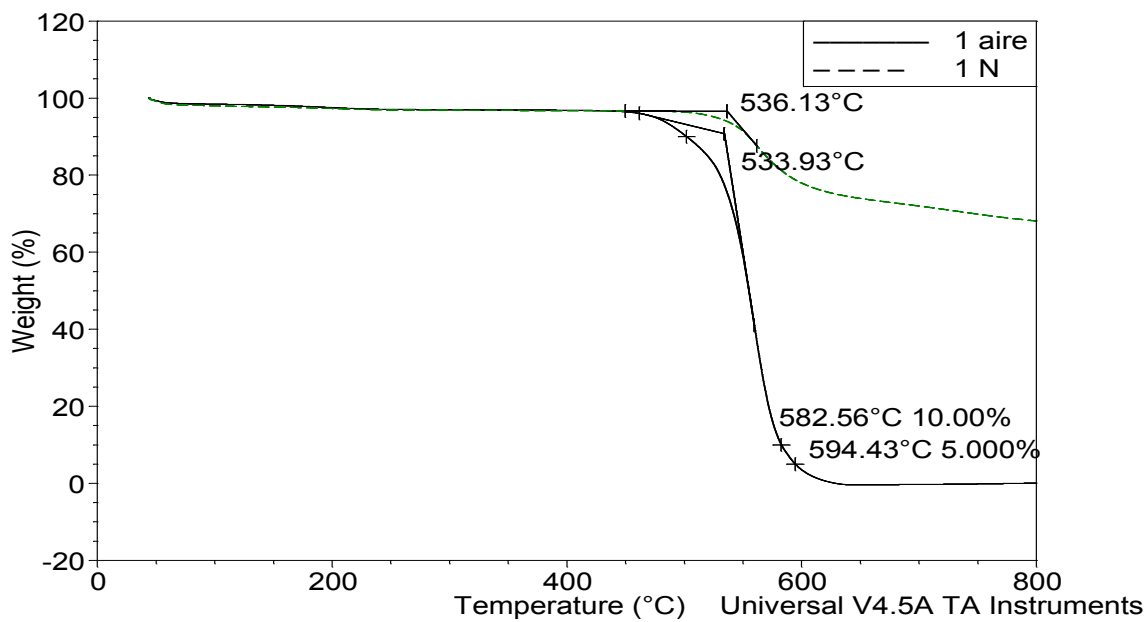
- [42] M. Kohn, A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **1916**, 37, 25.
- [43] C. Berti, L. Greci, *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 681.
- [44] A. C. Pinto, F. S. Q. Silva, R. B. Silva, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 8923.
- [45] J. E. Dombrowski, P. G. Mattingly, *Eur. Pat. Appl. EP.*, **1990**, 369, 344. (CA 113:P211829s).
- [46] G.M. Coppola, *J. Heterocyclic Chem.*, **1987**, 24, 1249.
- [47] A. Reissert, A. Händeler, *Ber.*, **1924**, 57B, 989.
- [48] A. Einhorn, M. Göttler, *Ber.*, **1909**, 42, 4850.
- [49] F. Gumpert, *J. Prakt. Chem.*, **1886**, 32, [2], 283.
- [50] H. Goldschmidt, A. Meissler, *Ber.*, **1890**, 23, 278.
- [51] S. J. Garden, J. C. Torres, L. E. Silva, A. C. Pinto, *Synth. Commun.*, **1998**, 28, 1679.
- [52] T. Haga, H. Nagano, M. Enomoto, K. Morita, M. Sato, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,313,770.*, **1988** (CA 111:P133986h).
- [53] M. A. Rekhter, L. M. Zorin, G. I. Zhungietu, *U. S. S. R. 642,306.* **1979** (CA 90:P186787y).
- [54] R. S. Varma, W. L. Nobles, *J. Het. Chem.*, **1966**, 3, 462.
- [55] F. Reitzenstein, W. Breuning, *Ann.*, **1910**, 372, 257.
- [56] J. Martinet, O. Dornier, *Compt. Rend.*, **1921**, 172, 330, 1415.
- [57] G. Schlieper, A. Schlieper, *Ann.*, **1861**, 120, 1.
- [58] S. Somasekhara, V. S. Dighe, G. K. Suthar, *Curr. Sci.*, **1965**, 34, 508.
- [59] A. B. Tomchin, I. V. Tumanova, *Zh. Org. Khim.*, **1990**, 26, 1327.
- [60] H. Rupe, L. Kersten, *Helv. Chim. Acta.*, **1926**, 9, 578.
- [61] Swiss patent 196, 972; *Chem. Abstracts*, **1939**, 33, 1761.
- [62] D. R. (Patente Alemana), 255, 772; 255, 773; 255, 774. **1975**
- [63] W. Borsche, H. Weusmann, A. Fritzsche, *Ber.*, **1924**, 57B, 1770.
- [64] L. Kalb, E. Berrer, *Ber.*, **1924**, 57B, 2105.
- [65] L. Musajo, *Gazz. Chim. Ital.*, **1932**, 62, 566.
- [66] M. Carmen G. Hernandez, Mikhail G. Zolotukhin,\* Serguei Fomine, *Macromolecules*, **2010**, 3, 4.
- [67] A. Ermili, R. Giuliano, *Gazz. Chim. Ital.*, **1959**, 89, 517.

- [68] I. Shopov, *Chem. Abstr.*, **1968**, 69, 3207.
- [69] I. J. Levine, *Chem. Abstr.*, **1967**, 67, 82565.
- [70] G. Kossmehl, G. Manecke, *Makromol. Chem. Macromolecules* **1968**, 113, 182.
- [70] S. Lee, L. Youngdon, W. Kim., **2014**, 08, 0960.
- [71] F. L. Carrasquero, *Fundamentos de polímeros.*, **2004**, Universidad de Los Andes.
- [72] J. Chen, M. Smet, J. Cheng. *Macromolecules*, **2014**, 5, 2401.

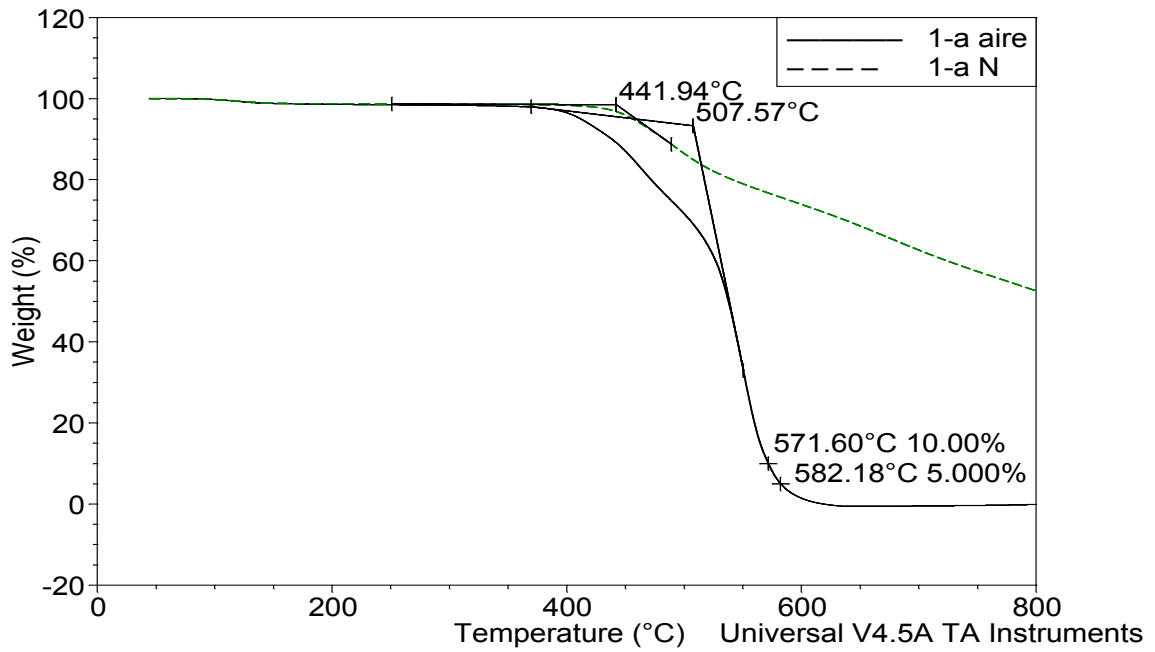
# Anexos



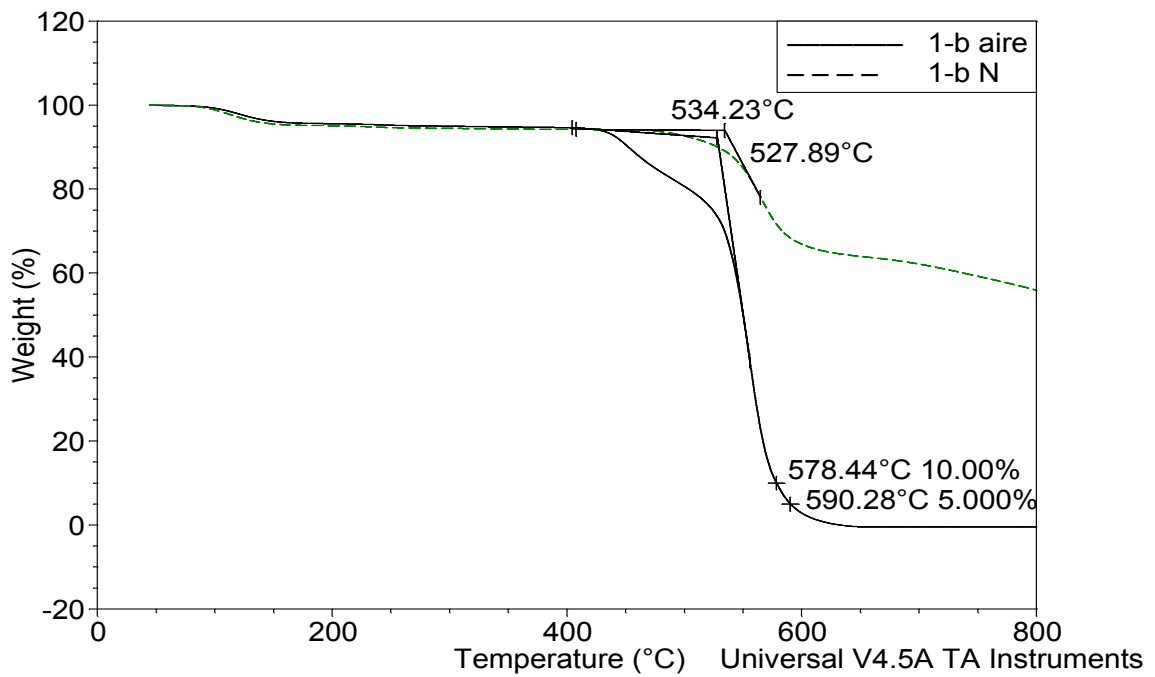
**Espectro de FT-RMN  $^{19}\text{F}$  del polímero 1-a.**



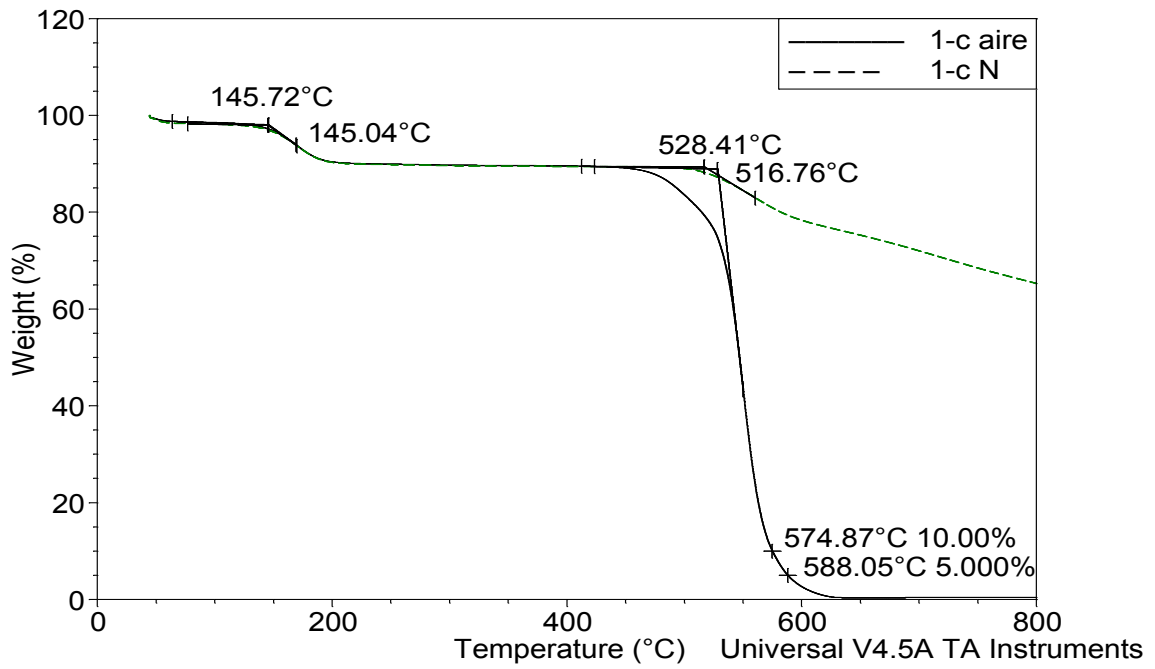
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1.**



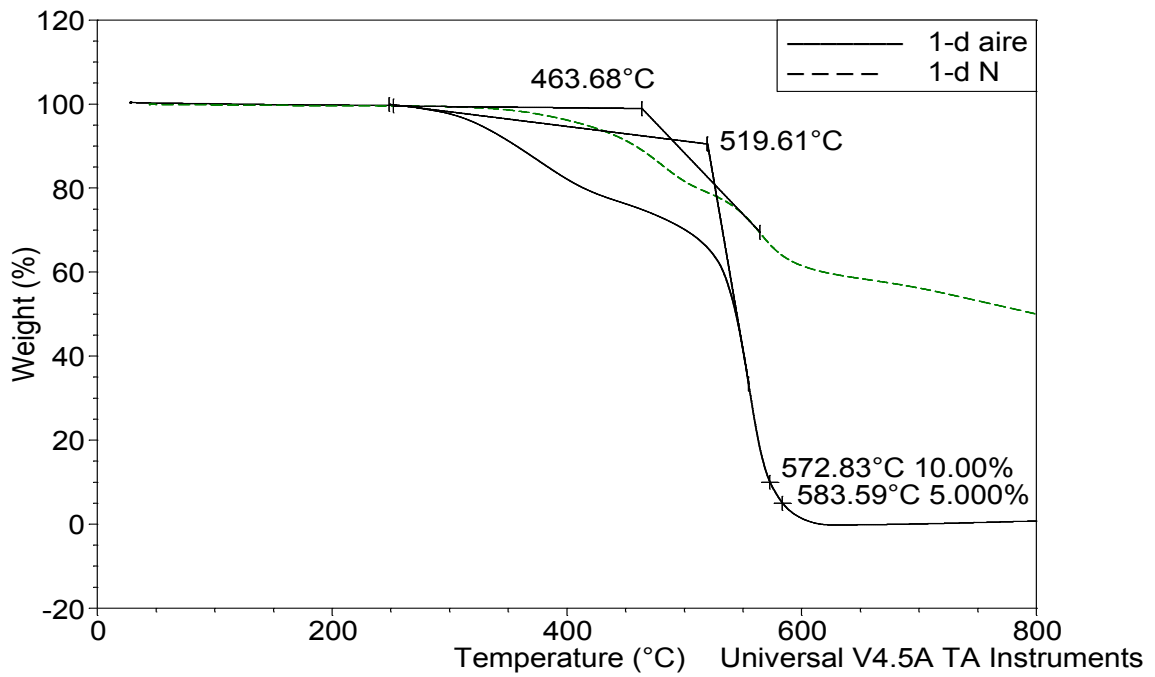
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-a.**



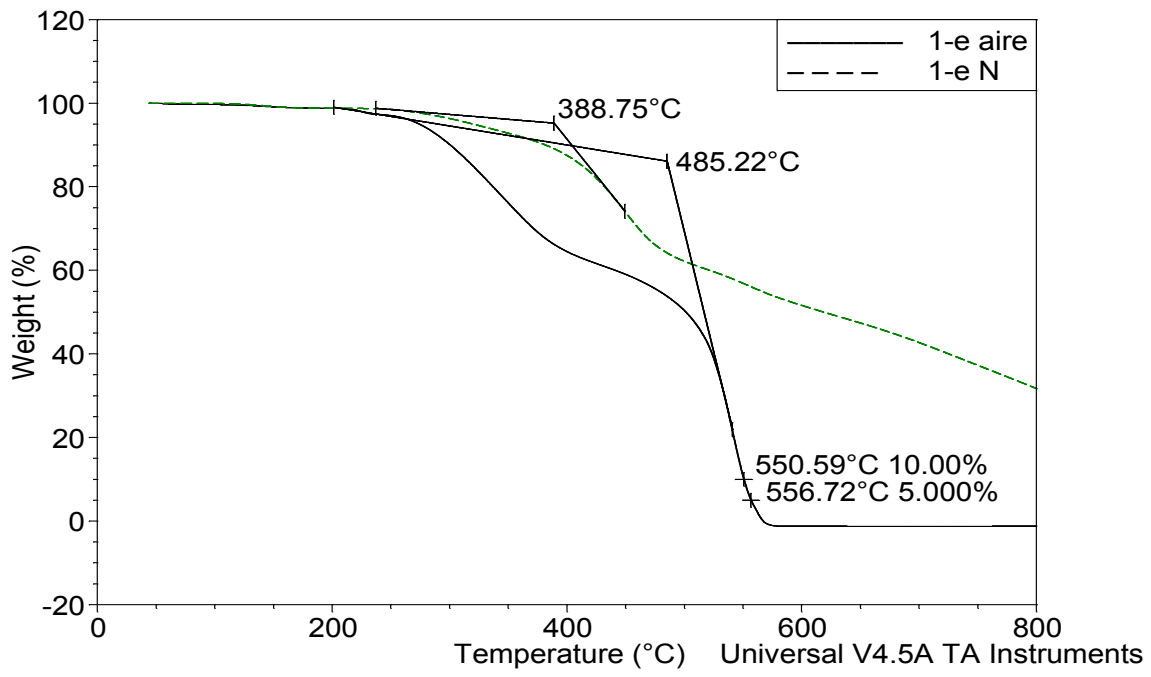
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-b.**



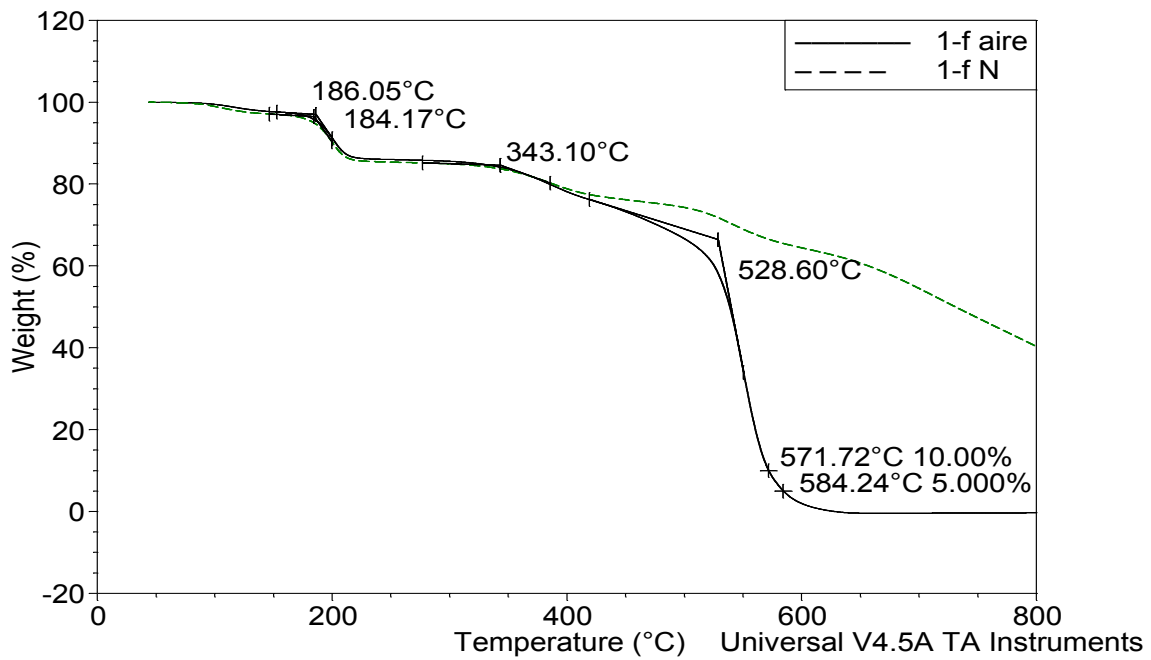
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-c.**



**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-d.**

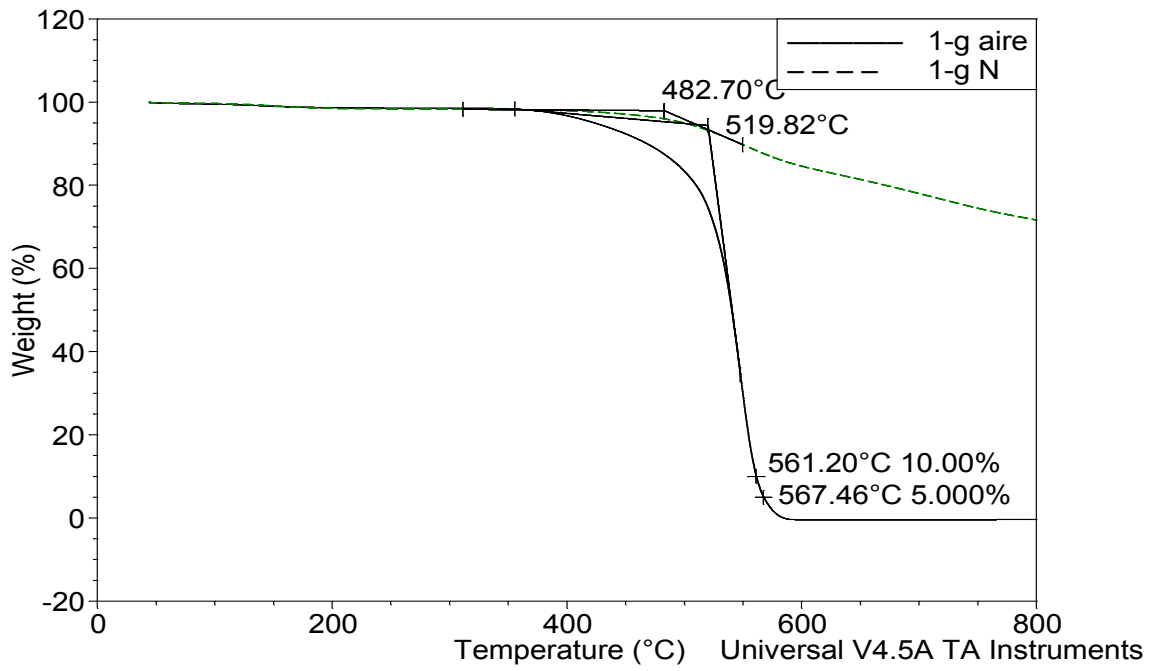


**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-e.**

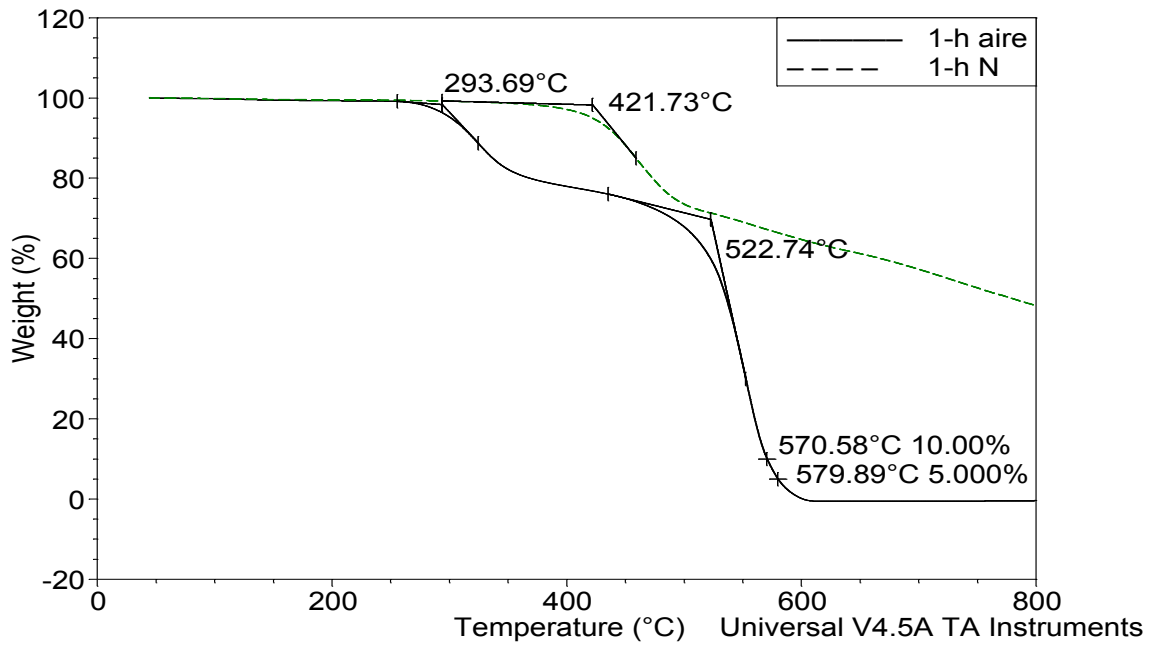


**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-f.**

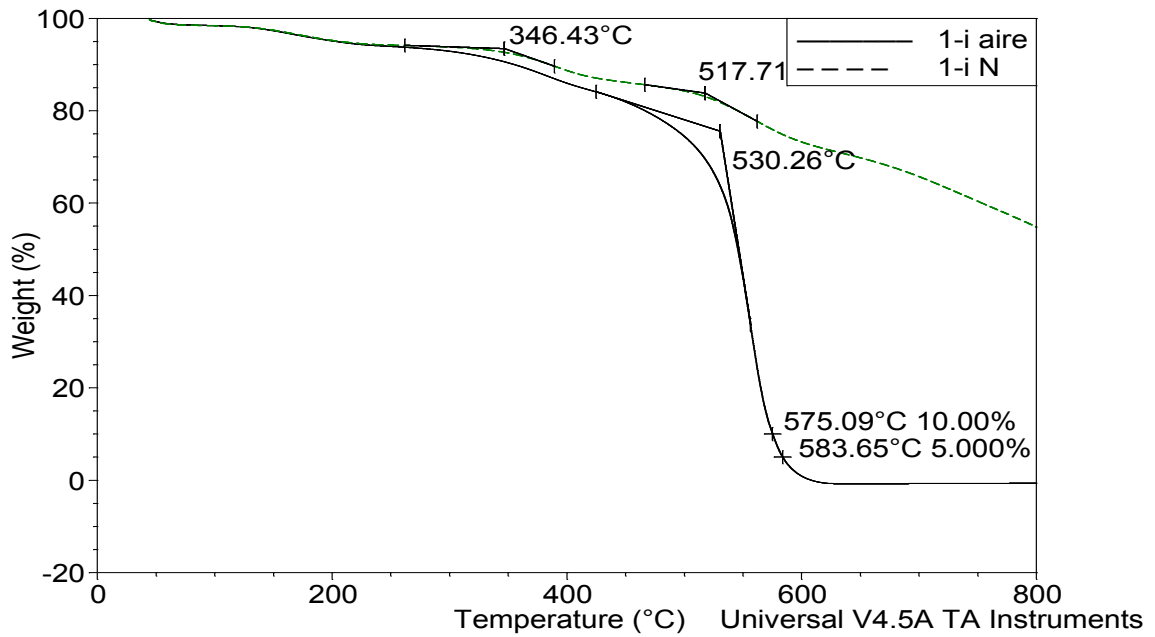




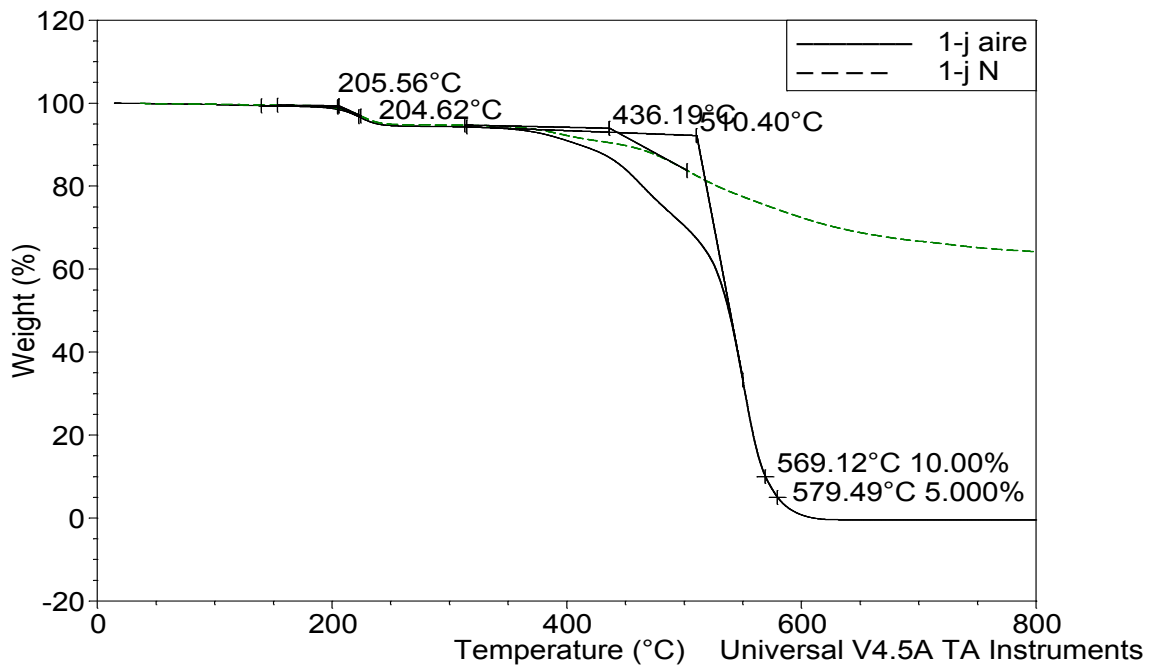
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-g.**



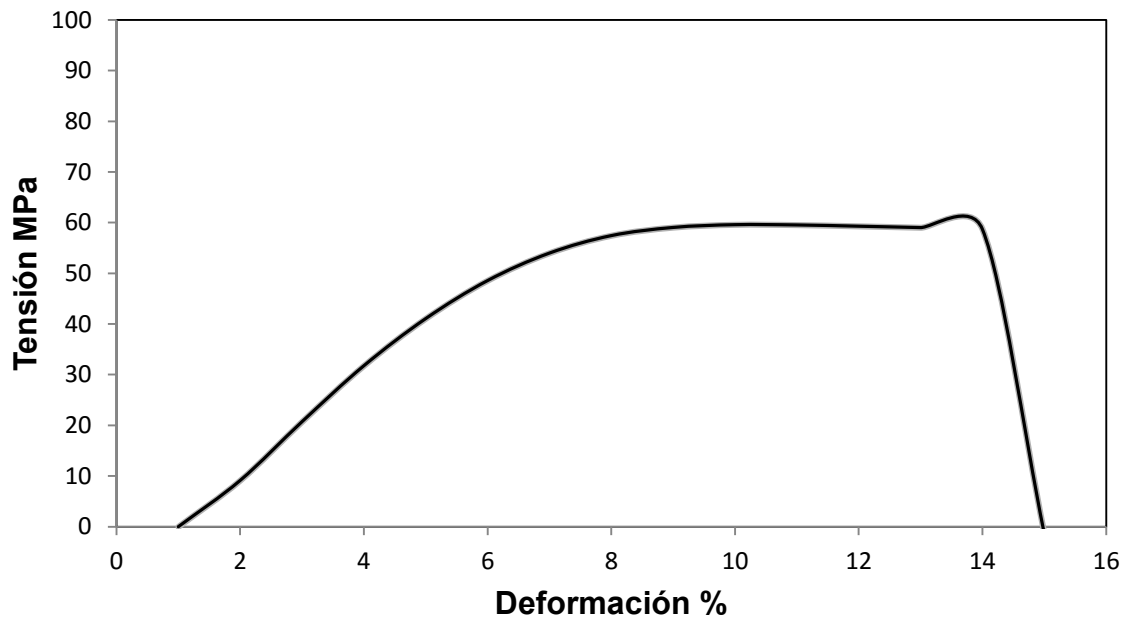
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-h.**



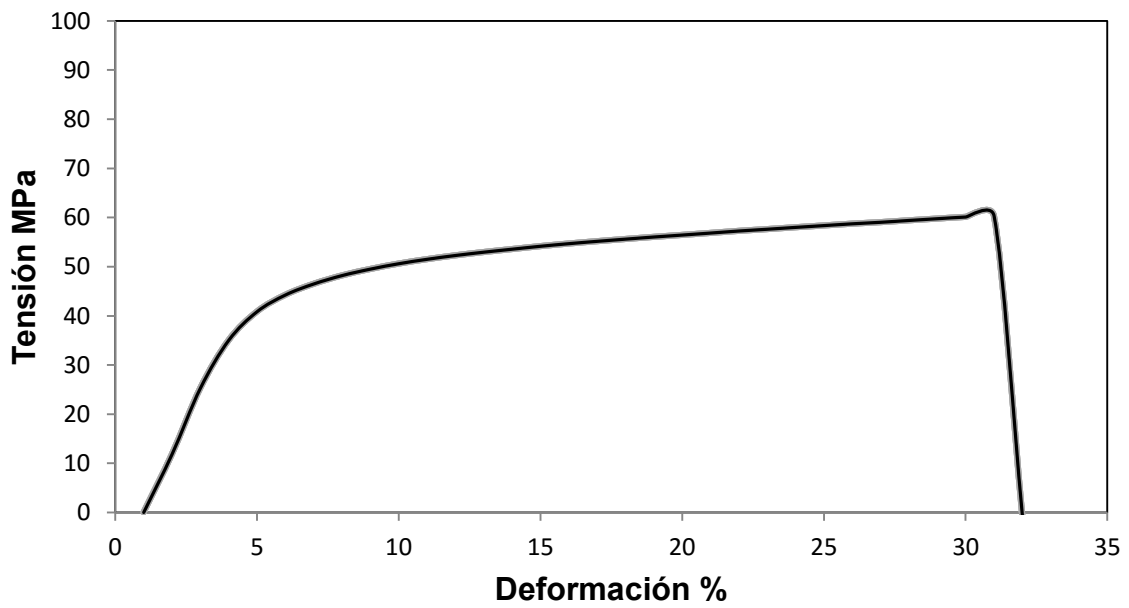
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-i.**



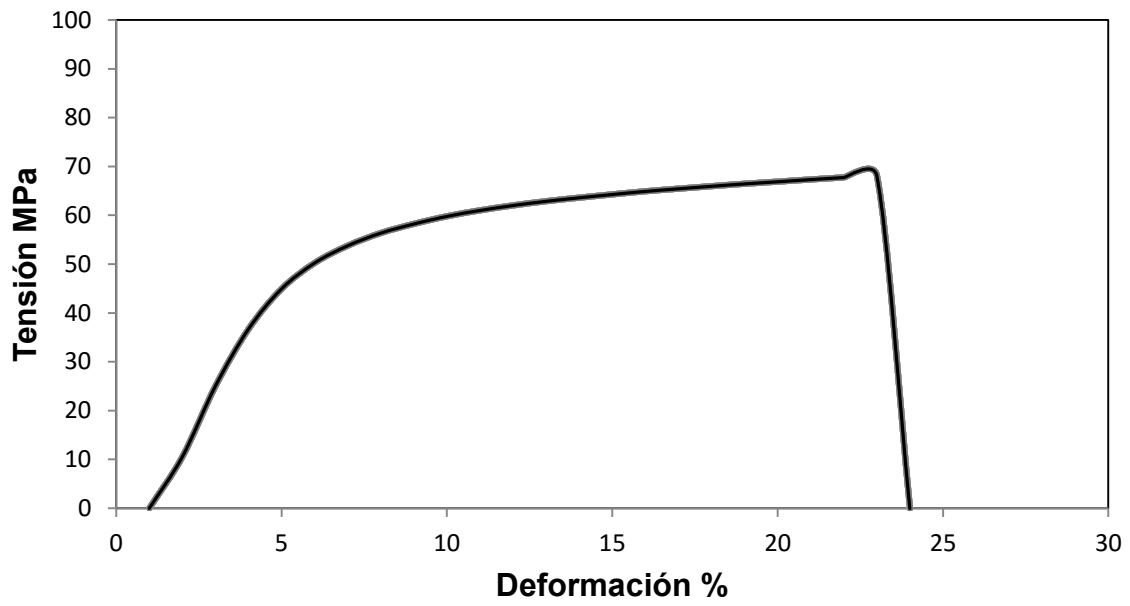
**Análisis termogravimétricos aire y nitrógeno para polímero 1-j.**



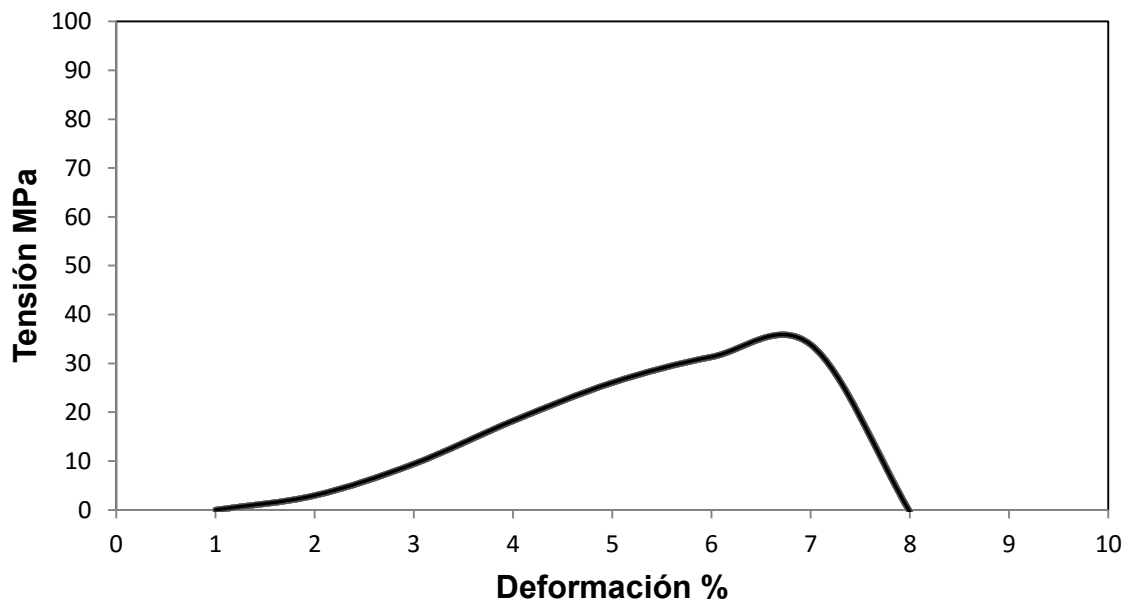
**Pruebas de tensión del polímero 1**



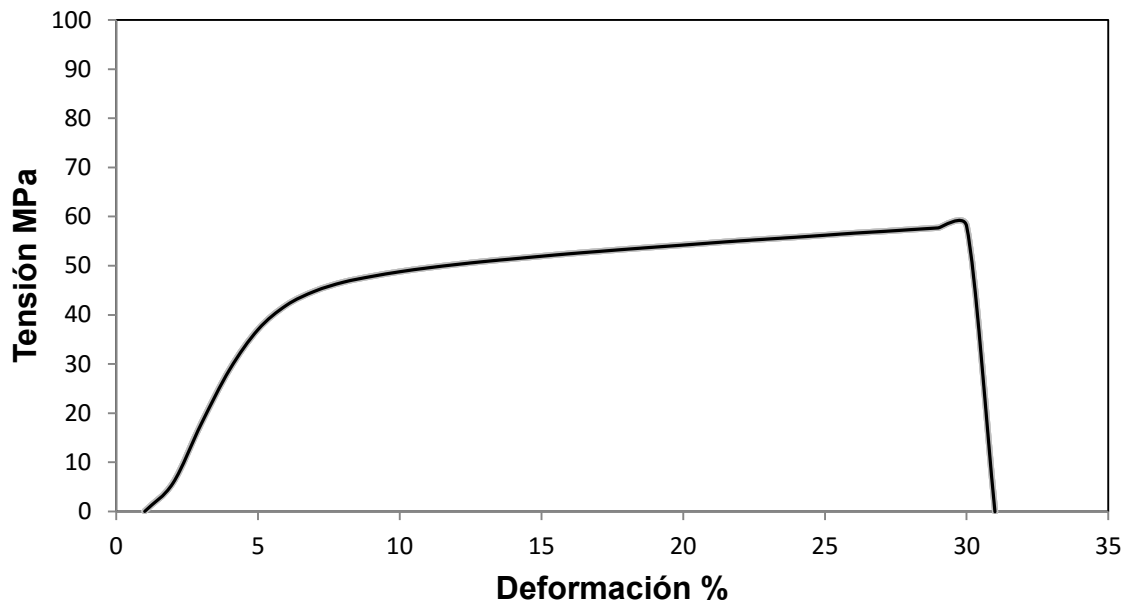
**Pruebas de tensión del polímero 1-a.**



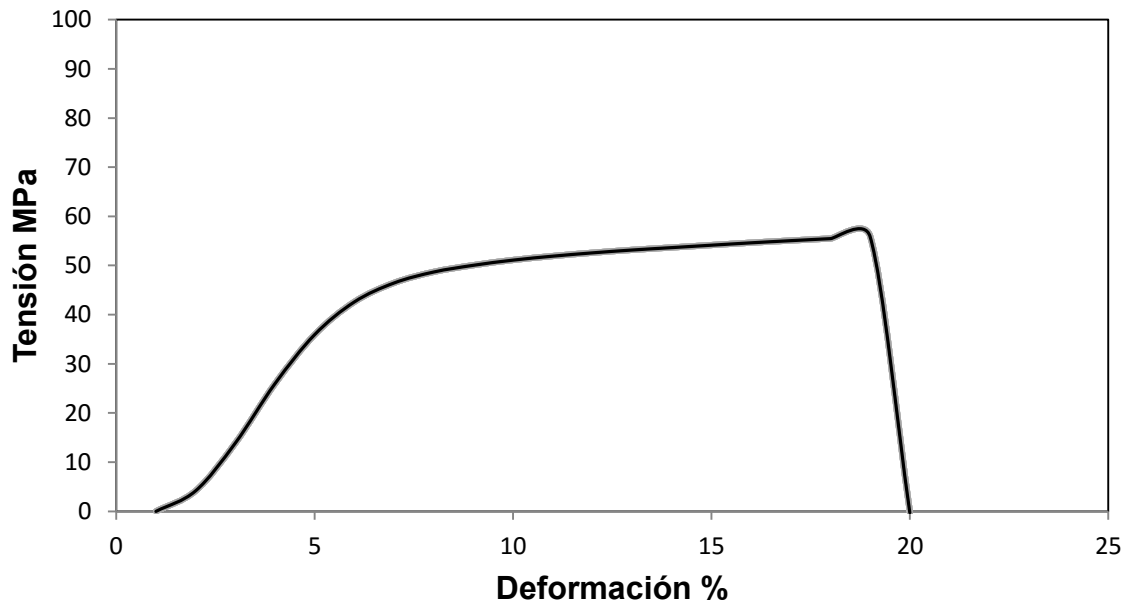
**Pruebas de tensión del polímero 1-b.**



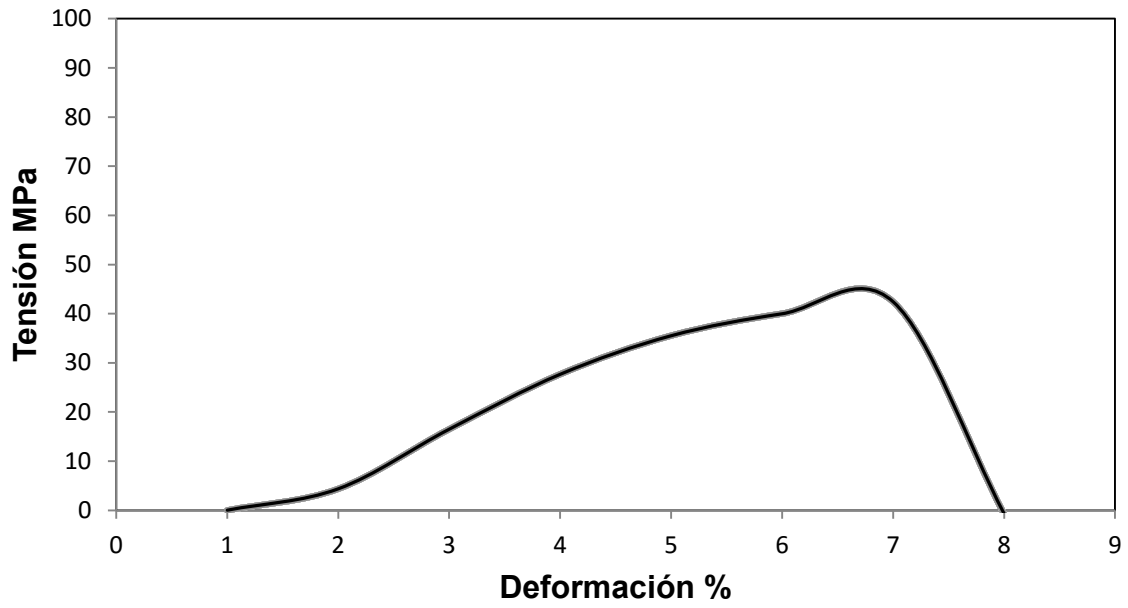
**Pruebas de tensión del polímero 1-c.**



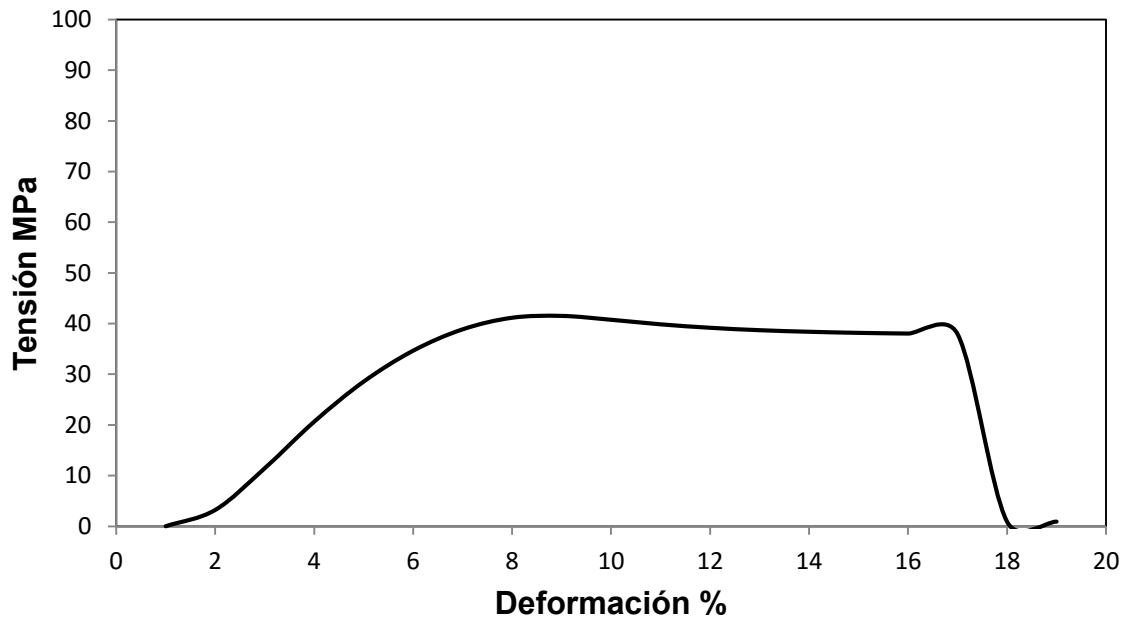
**Pruebas de tensión del polímero 1-d.**



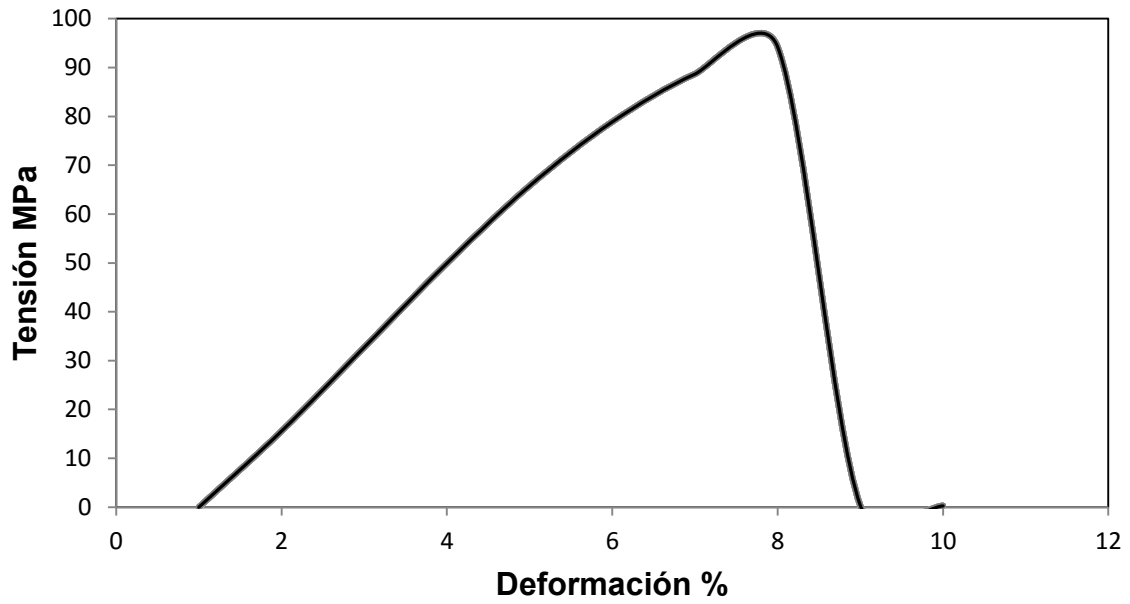
**Pruebas de tensión del polímero 1-e.**



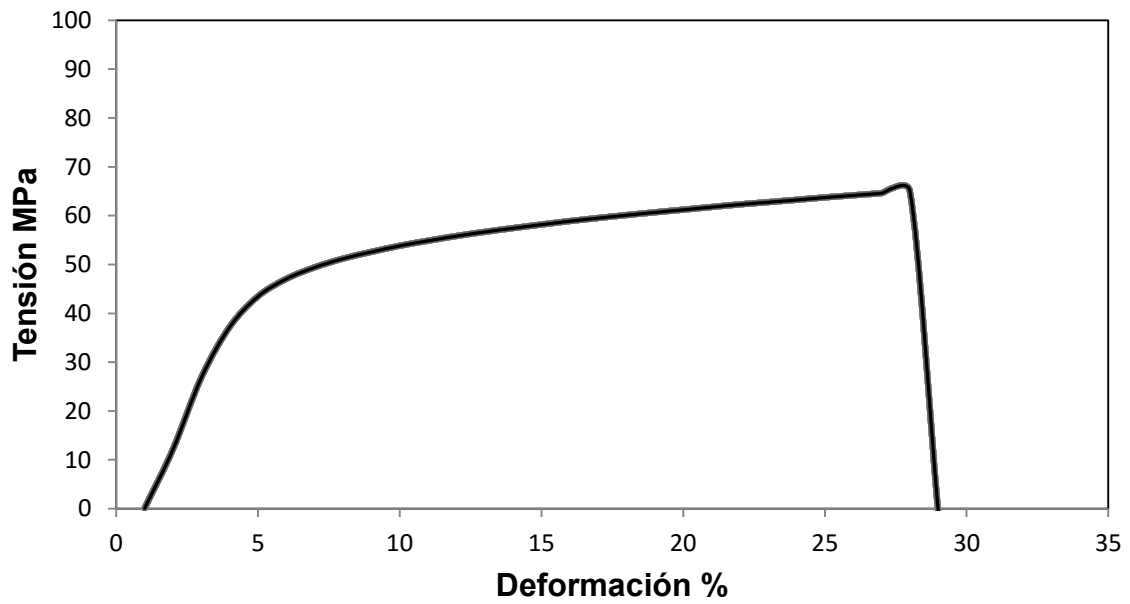
**Pruebas de tensión del polímero 1-f.**



**Pruebas de tensión del polímero 1-g.**



**Pruebas de tensión del polímero 1-i.**



**Pruebas de tensión del polímero 1-j.**