



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"FUNCIONALIZACION DE POLIMEROS
DE INGENIERIA"



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

FABIOLA SANCHEZ ROA



MEXICO, D. F.,

TESIS CON
FALLA DE CRGEN

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE:

Página

| | |
|--|----|
| 1-. INTRODUCCION Y OBJETIVOS | 1 |
| 2-. GENERALIDADES | |
| - Polimeros (definición) | 4 |
| - Tipos de polimerización | 4 |
| - Copolímeros (definición y clasificación) | 8 |
| - Funcionalización | 9 |
| - Caracterización Fisicoquímica de Polimeros | 9 |
| Propiedades Térmicas | 10 |
| Solubilidad, Estabilidad y Comportamiento Mecánico | 12 |
| Espectroscopia | 13 |
| Peso molecular | 15 |
| - Enfoque Actual en el Estudio de Materiales Poliméricos | 17 |
| - Compatibilización de Polimeros | 18 |
| - Extrusión Reactiva | 19 |
| 3-. ANTECEDENTES | |
| A. Copolimerización | 20 |
| B. Síntesis de obtención del Copolímero ST-4VP | 21 |
| Caracterización | 23 |
| C. Reacción para cuaternizar el Copolímero ST-4VP | 24 |
| Caracterización | 25 |
| D. Formación de la Carboxibetaina | 26 |
| Caracterización | 28 |
| E. Terpolímero Estireno-Anhídrido Maléico | |
| Metil Metacrilato de Metilo | 29 |
| Caracterización | 32 |
| F. Inserción de Anilina al Terpolímero ST-AM-MMA. | |
| Obtención del Acido Maleanílico | 34 |
| Caracterización | 35 |
| G. Reacción de Imidación | 37 |
| Caracterización | 40 |
| 4-. DESARROLLO EXPERIMENTAL | |
| A. Copolimerización en emulsión del Estireno y la | |
| 4-vinilpiridina | 42 |
| B. Cuaternización del Copolímero ST-4VP con | |
| Bromo-Propionato de Etilo | 44 |
| C. Formación de la Carboxibetaina | 45 |
| D. Terpolímero ST-AM-MMA. Caracterización | 46 |
| E. Síntesis del Acido Maleanílico | 46 |
| F. Reacción de Imidación | 47 |

5-. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A. Copolímeros ST-4VP, sus derivados cuaternizados y carboxibetainicos

| | |
|---|----|
| Espectroscopia IR | 48 |
| Espectroscopia UV | 49 |
| Análisis Elemental | 50 |
| Espectroscopia de RMN-H | 54 |
| Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 56 |
| Análisis Termogravimétrico | 60 |
| Discusión del Desarrollo de Síntesis | 61 |
| Conclusiones | 62 |

B. Terpolímero industrial ST-AM-MMA y sus derivados funcionalizados

| | |
|---|----|
| Espectroscopia IR | 62 |
| Análisis Elemental | 64 |
| Espectroscopia de RMN-H | 65 |
| Espectroscopia de RMN-C ¹³ | 66 |
| Análisis Termogravimétrico | 66 |
| Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 66 |
| Discusión del Desarrollo de Síntesis | 66 |
| Conclusiones | 67 |

6-. ALCANCES Y DEFICIENCIAS DEL TRABAJO REALIZADO 76

7-. BIBLIOGRAFIA 77

INTRODUCCION Y OBJETIVOS:

De todas las clases de materiales que conocemos hoy en día, los polímeros han tenido siempre una gran importancia. Dichos materiales constituyen una base de la vida misma, ya que conforman la mayoría de los organismos vivientes.

Así tenemos a las proteínas, que llevan a cabo una gran variedad de funciones tanto en vegetales como en animales; otros polímeros más complejos determinan las características hereditarias y el crecimiento; el almidón es un alimento vital en nuestra dieta; la celulosa es el componente estructural más importante para las plantas; las gomas y resinas naturales también tienen funciones especiales, etc.

El hombre no sólo emplea estos materiales para alimentarse, sino que le son de utilidad en el vestido y la construcción.

En la naturaleza existen minerales que forman estructuras poliméricas como lo son el grafito y el diamante. También se tienen polímeros sintéticos casi desconocidos 50 años atrás, que se sintetizan y procesan en la industria de los plásticos. Estos nuevos materiales van teniendo un uso cada vez mayor y su competitividad con los metales va siendo más acentuada gracias a la versatilidad que poseen.

Los plásticos representan en la actualidad una parte¹ fundamental en la satisfacción de muchas necesidades de cualquier sociedad civilizada del mundo. En los países altamente industrializados, el consumo anual per cápita de estos materiales está alrededor de los 100 kilogramos; el cual de acuerdo a ciertas estimaciones, crecerá pronunciadamente en lo que resta del presente siglo.

La participación en éste sentido de los plásticos de gran volumen (commodities) como los polietilenos, polipropileno, el policloruro de vinilo, el poliestireno y poliuretanos, seguirán creciendo aunque a tasas moderadas; sus mercados de consumo serán preferencialmente los países en vías de desarrollo, que necesitarán satisfacer necesidades básicas e inmediatas de una población creciente.

Este tipo de plásticos alcanzarán un consumo anual casi estático, sin embargo en éstos, el consumo de otros plásticos como los de ingeniería y los especiales se realizará masivamente.

El grado de desarrollo industrial en México, en donde el consumo de plásticos es de casi 15 kilogramos por habitante, su potencial como gran consumidor futuro de éstos materiales, así como la cercanía geográfica con un país altamente industrializado y el mayor mercado mundial de plásticos que tiene un gran atractivo comercial, hacen necesario que en nuestro país se lleve a cabo investigación encaminada a la síntesis de nuevos materiales poliméricos, que sean industrialmente factibles, y que por sus propiedades físicas y/o químicas puedan tener una aplicación determinada.

El Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en conjunto con otras instituciones educativas del país y la industria, está desarrollando la síntesis de nuevos polímeros termoestables que pueden compatibilizarse con materiales poliméricos industriales, que den como resultado compuestos poliméricos de alta resistencia tanto térmica como mecánica.

OBJETIVO:

Sintetizar y caracterizar materiales poliméricos que tendrán propiedades compatibilizantes en mezclas de polímeros.

Las metas propuestas para cumplir dicho objetivo son:

- Sintetizar copolímeros de Estireno-4-vinilpiridina en diferentes proporciones molares por medio de una polimerización en emulsión.

- Obtener agentes compatibilizantes al efectuar la síntesis de los derivados carboxibetáinicos correspondientes mediante la cuaternización del nitrógeno piridínico con Bromopropionato de Etilo y la hidrólisis posterior del éster.

- Funcionalizar un terpolímero industrial de Estireno-Anhídrido Maléico-Metil Metacrilato de Metilo haciendo una reacción en presencia de Anilina para la formación de un derivado polimérico que contenga grupos N-fenilmaleimida.

- Efectuar la compatibilización de los polímeros tanto carboxibetáinicos como el terpolímero funcionalizado con polímeros industrialmente trabajados y/o que tienen en la cadena grupos funcionales amino.

- Caracterizar los materiales obtenidos por métodos fisicoquímicos.

Posteriormente, se tratará de sintetizar el polímero que contiene el grupo N-fenilmaleimida por extrusión reactiva, con el fin de evaluar la posibilidad de emplear dicha síntesis a mayor escala.

El presente trabajo está dividido fundamentalmente en 5 partes:

Generalidades. Es una revisión breve y clara de los conceptos básicos que son necesarios para entender lo presentado a lo largo del trabajo realizado.

Antecedentes: Expone de manera mucho más explícita lo planteado en la parte de Generalidades, así como los estudios previos que sirvieron de base a este trabajo. Es decir, hace referencia directa a los artículos y bibliografía consultados, mismos que fueron el punto de partida en el desarrollo de las diferentes síntesis realizadas. Este capítulo incluye además la manera en que fueron interpretados los resultados mediante las diferentes técnicas utilizadas en la evaluación de cada reacción.

Desarrollo Experimental: Esta parte contempla de manera detallada cada una de las síntesis químicas efectuadas: la purificación de reactivos, condiciones y tiempos de reacción; los disolventes y temperaturas manejadas en los análisis efectuados para la identificación de los compuestos, especificación de los equipos empleados para efectuar la caracterización de los materiales, etc.

Resultados y Análisis: Aquí se incluyen fundamentalmente tablas, espectros de RMN e IR, termogramas en DSC y TGA, gráficas, etc. También se analizan todos los resultados obtenidos para la evaluación de las reacciones efectuadas. En algunos casos dichos resultados se comparan con los reportados en la literatura para las síntesis trabajadas en diferentes condiciones. Se discuten las ventajas y desventajas implicadas en cada propuesta de reacción.

Conclusiones: En este apartado se verifica si los objetivos planteados al inicio se cubrieron satisfactoriamente. Se plantean los alcances que este trabajo ha tenido y puede tener más adelante.

GENERALIDADES:

Un *polímero* es un compuesto macromolecular natural o sintético, múltiplo de unidades químicas más simples y unidas químicamente.² La repetición de las unidades puede ser lineal o ramificada, ésto dependerá de la naturaleza química de dichas unidades y las condiciones de reacción.

Los polímeros se forman haciendo reaccionar entre sí muchas moléculas pequeñas (monómeros). En algunos casos, las moléculas pueden reaccionar consigo mismas para dar *homopolímeros*. En otros casos la reacción es entre monómeros distintos, los cuales forman *copolímeros*.

El proceso por el cual se sintetiza un polímero se denomina *polimerización*, y puede ser de dos tipos:^{3,4}

- Polimerización por condensación o crecimiento por pasos
- Polimerización por adición o crecimiento de cadena

La *polimerización por condensación* se produce por reacciones entre moléculas que tienen grupos funcionales, por ejemplo, la reacción entre un glicol y un ácido dibásico para dar un poliéster. A diferencia de la polimerización por adición, se pueden aislar los intermediarios.

La *polimerización por adición* es la reacción química entre monómeros que tienen doble enlace carbono-carbono; aunque los éteres cíclicos como los óxidos de etileno o de propileno y los aldehídos se polimerizan también de esta manera. La mayor parte de las reacciones de adición son de tipo vinílico.

Esta polimerización se caracteriza porque los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) son transitorios y no pueden aislarse.

La reacción se efectúa con rapidez mediante intermediarios de transición para llegar al polímero final. Se pone en marcha con un iniciador de cadena que convierte una molécula de monómero en radical libre o en ión, o en un complejo metálico si se emplea un catalizador como por ejemplo de tipo Friedel-Crafts; es la etapa de *iniciación*.

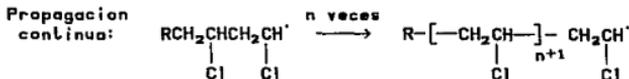
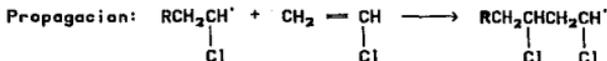
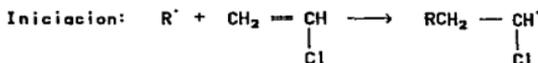
Los radicales libres o iones sufren entonces reacciones de *propagación*, donde una vez iniciada la cadena, las unidades monoméricas se van añadiendo a ella con gran rapidez y el peso molecular de esa unidad aumenta en fracciones de segundo. En consecuencia, la concentración de monómero disminuye constantemente a lo largo de la reacción. Un tiempo de reacción prolongado tiene poco efecto sobre el peso molecular, pero sí permite obtener mayores rendimientos. En cualquier momento, se tiene monómero sin transformar, cadenas completas de polímero y baja concentración de cadenas en formación. Durante esta etapa, puede darse también el caso de que haya un radical polimérico en crecimiento que sustraiga un átomo de hidrógeno de una cadena de polímero ya terminada. Esta cadena de polímero terminada se convierte entonces en radical y comienza de nuevo su crecimiento para dar lugar a una ramificación.

Finalmente debe haber un paso de *terminación* de la cadena en el cual el intermediario transitorio, que es la cadena de un polímero (que puede ser oligomérica), se estabiliza.

La **polimerización por radicales libres** se inicia al propiciarse la ruptura homolítica de moléculas como los peróxidos. Uno de los radicales libres generados se une entonces al monómero de una molécula como el etileno, cloruro de vinilo o estireno, para convertir ese monómero en radical. Una vez terminado el paso de iniciación, el radical libre iniciador se incorpora a un extremo de la cadena del polímero.

El radical reacciona ahora con otra molécula de monómero para dar un radical libre de mayor tamaño y este proceso de propagación se dará hasta que termine la cadena.

Consideremos por ejemplo la polimerización del cloruro de vinilo:



Terminación:

Apareamiento de radicales o
Desproporcionamiento

El crecimiento de dicha cadena puede detenerse de dos maneras:

- **Apareamiento de radicales:** se produce cuando dos radicales libres chocan cabeza con cabeza para formar una molécula estable con peso molecular igual a la suma de los pesos moleculares individuales de los radicales. En el caso de las moléculas asimétricas se puede tener unión cabeza-cola o totalmente aleatoria, aunque en la cadena prevalece la primera (en un 96-97%).

- **Desproporcionamiento:** cuando dos radicales se encuentran y se transfiere un protón de ellos al otro para dar dos moléculas estables, una saturada y la otra con un doble enlace terminal.

Las velocidades relativas de los procesos de iniciación, propagación y terminación se reflejan en el peso molecular, del cual dependen muchas de las propiedades del polímero.

Si la velocidad de iniciación es alta, la concentración de radicales libres será elevada y tendrán oportunidad de chocar entre sí para aparearse o desproporcionarse, dando un producto de bajo peso molecular.

Es necesaria una velocidad de iniciación baja y velocidad de propagación alta para obtener polímeros de elevado peso molecular, también se debe contar con una velocidad de terminación baja, porque si las velocidades de propagación y terminación son similares, no se obtiene un polímero de alto peso molecular.

Se maneja también la *polimerización iónica*, que puede ser *aniónica* o *catiónica*.

El paso de iniciación en una *polimerización aniónica* es la producción de un anión a partir de un monómero mediante una base fuerte, como puede ser el n-butillitio, las amidas o cianuros de sodio o potasio. Esta técnica resulta ser costosa, por lo que dicho procedimiento sólo se utiliza cuando no hay otro método de polimerización más económico y cuando el valor del producto justifica el elevado costo de iniciador.

La propagación es semejante a la que se da en radicales libres, pero los iones tienden a solvatare y el poder de solvatación del medio puede afectar la velocidad de propagación.

La terminación es más complicada que en el caso de los radicales libres donde hay apareamiento o desproporcionamiento, ya que dos iones negativos no pueden juntarse con facilidad. Aquí el paso de terminación se efectúa cuando se transfiere un protón de algún disolvente, ácido débil, polímero o monómero; o bien, por una molécula pequeña generadora de cationes, como el tetracloruro de silice.

La *polimerización catiónica* se inicia mediante donadores de protones tales como ácidos convencionales y ácidos de Lewis que producen iones carbonilo. La propagación se produce igual que en la polimerización aniónica y la terminación se lleva a cabo cuando se transfiere un protón al ión contrario, quedando una molécula de polímero con insaturación terminal. A diferencia de las polimerizaciones aniónicas, el iniciador se regenera, y puede proceder a generar otras cadenas o incluso a atacar al disolvente.

Las *polimerizaciones por adición*, pueden ser efectuadas mediante 4 procesos distintos:

- 1) En masa
- 2) En solución
- 3) En suspensión
- 4) En emulsión

En la *polimerización en masa* el monómero y el iniciador se combinan en un reactor y se calientan a la temperatura necesaria durante un tiempo prefijado.

Este procedimiento, aunque es el más sencillo, no siempre es el mejor. El polímero que se forma se puede disolver en el monómero obteniéndose una masa viscosa que dificulta la transferencia de calor. El calor no puede escapar, por lo cual el polímero puede carbonizarse o presentar huecos. Si no hay control de la energía generada durante la polimerización, el sistema podría llegar a explotar.

En la polimerización *en solución* la reacción se efectúa en un disolvente que absorbe el calor y reduce la viscosidad de la mezcla de reacción.

Aunque presenta ciertos problemas: con frecuencia es difícil eliminar totalmente el disolvente del polímero, el disolvente puede participar en reacciones de transferencia de cadena favoreciendo la formación de polímeros de bajo peso molecular. Sin embargo, con los iniciadores que se manejan en la actualidad, en concentraciones muy bajas, se tienen rendimientos muy elevados.

Para la polimerización *en suspensión*, el monómero y el iniciador se suspenden en forma de gotitas en una fase continua como el agua y éstas tienen una superficie considerable con respecto a su volumen, por lo que la transferencia de calor al agua es rápida.

La suspensión se mantiene con una agitación continua y también, de ser necesario, añadiendo un polímero soluble en agua para incrementar la viscosidad de la misma. Materiales inorgánicos finamente divididos, como arcilla, talco, óxido de aluminio y carbonato de magnesio, ejercen un efecto estabilizante similar en la suspensión, pero la necesidad de eliminar estas sustancias es una de las desventajas asociadas a su empleo.

La *polimerización en emulsión* se desarrolló como parte del programa para obtener hule sintético durante la Segunda Guerra Mundial. Emplea un agente emulsificante, que es una molécula compuesta de un segmento hidrofóbico y otro hidrofílico. En la solución, se forman micelas en las cuales las terminales hidrofóbicas no polares de las moléculas se orientan hacia el interior y los grupos hidrofílicos polares se orientan hacia el exterior e interactúan con el agua.

Si se añade monómero (el cual es insoluble en el medio de reacción), éste se absorbe en el interior de la micela formando una partícula emulsificada estable. Añadiendo más monómero del que pueda ser absorbido por las micelas, se puede tener una fase separada de monómero que también se estabiliza gracias a las moléculas emulsificantes, formándose gotitas que tienen un diámetro de un micrómetro o poco mayor.

Posteriormente se adiciona un iniciador redox, soluble en agua, que está formado por una mezcla de agente reductor y de agente oxidante; dicho iniciador favorecerá la ruptura homolítica que da lugar a la formación de los radicales libres.

Estas polimerizaciones deben efectuarse en ausencia de oxígeno, ya que es un inhibidor del proceso, por lo cual debe haber un flujo de N_2 durante la reacción.

Los radicales libres se difunden al interior de las micelas y la polimerización se realiza en éste sitio. También hay difusión al interior de las gotitas, pero casi no hay polimerización en ellas.

Cuando se forma el polímero, las micelas crecen por difusión del monómero de las gotitas hacia la micela y, en vez de constituir un sitio para polimerización, las gotitas sirven como reservas de monómero que reaccionará con posterioridad en las micelas.

La polimerización en el interior de una micela puede requerir hasta 10 segundos, produciéndose pesos moleculares muy altos, mayores que los que se dan en los otros procesos. Si se requiere un polímero sólido, se debe romper la dispersión para que éste precipite.

Existen dos diferencias importantes entre la polimerización en emulsión

y en suspensión. En la polimerización en emulsión el catalizador o iniciador se encuentra en fase acuosa, no disuelto en el monómero, y las partículas de polímero que se producen son cuando menos un orden de magnitud menor que aquellas en la polimerización en suspensión.

COPOLIMEROS:

Como se mencionó al inicio de éste capítulo los *copolímeros*, son polímeros formados de dos monómeros. Existen en total 4 tipos de copolímeros: los *copolímeros regulares* en donde las unidades de monómeros se alternan ordenadamente en cadenas (-A-B-A-B-A-B-); los *copolímeros aleatorios*, en los que hay una secuencia desordenada o al azar de los monómeros (A-A-B-A B-B-A-B-); los que constan de un grupo de uno de los monómeros polimerizados seguido por un grupo del otro (A-A-A-A-B-B-B-B-) y que se denominan *copolímeros de bloque*; el cuarto tipo de copolímero es el *copolímero de inserción o Graft*, que se obtiene cuando la cadena de polímero de un monómero se inserta en la cadena ya existente de otro polímero. (Ver Fig.1).

Gracias a la *copolimerización* podemos modificar las propiedades finales de un polímero. Primeramente, puede incluirse un monómero copolimerizador para plastificar el polímero, es decir, hacerlo más suave. O bien, el monómero copolimerizador puede aportar grupos funcionales que a su vez se hagan reaccionar con otros y generen polímeros con diferentes propiedades.

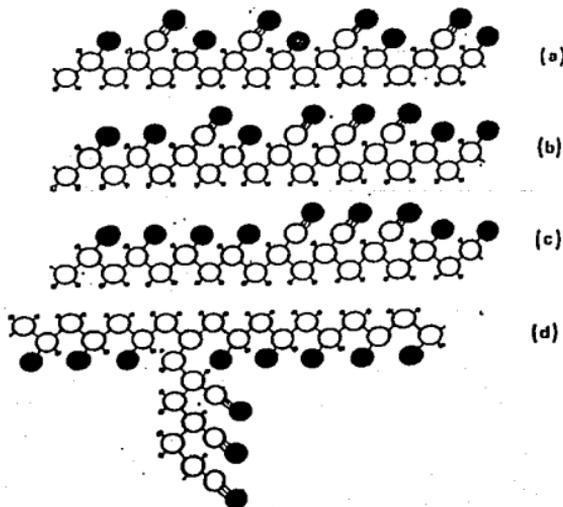


Fig.1. Tipos de copolímero. (a) Copolímero alternado. (b) Copolímero al azar. (c) Copolímero de bloques. (d) Copolímero Graft.

FUNCIONALIZACION:

Sin embargo, la copolimerización no es la única forma de obtener nuevas estructuras poliméricas, ya que también se pueden modificar químicamente polímeros preformados y de bajo valor agregado.^{5y6}

En teoría,³ podemos efectuar un gran número de reacciones orgánicas e inorgánicas convencionales para generar nuevos grupos funcionales en un polímero. En la práctica, hay muchas limitaciones, ya que muchas de las reacciones que se dan rápida y eficientemente entre moléculas pequeñas, no se pueden aplicar efectivamente con las macromoléculas.

Esto se debe básicamente a dos razones:

Primero, hay *inhibición estérica* para que las moléculas de reactivo se acerquen lo suficientemente a los monómeros de una larga cadena polimérica, haciendo que la reacción entre un reactivo y un polímero se desactive y sea incompleta o demasiado lenta.

Segundo, una vez que un nuevo grupo sustituyente entra a la cadena, puede *retardar la inserción* de un segundo grupo a un monómero adyacente por efectos polares o estéricos.

Por otro lado, se sabe que muchas reacciones trabajadas con polímeros proceden a velocidades de reacción similares o aún mayores que las análogas no poliméricas, como lo son las reacciones enzimáticas. Parece ser que el papel del polímero es favorecer una colisión de especies reactivas de tal forma que la reacción se lleve a cabo entre un reactivo altamente móvil y un sustrato relativamente inmóvil, en lugar de tenerse dos reactivos móviles. Asimismo, la introducción inicial de un primer grupo sustituyente cataliza la inserción de un segundo grupo en la cadena polimérica.

Si queremos polimerizar directamente monómeros que tienen grupos funcionales con otros monómeros, debemos de tomar en cuenta la reactividad de uno con respecto a otro, ya que ésto determinará la distribución de los grupos funcionales en el polímero formado.

Los polímeros que se utilizan para modificaciones químicas, se preparan generalmente en suspensión, y muchos de ellos se venden comercialmente. Las condiciones de reacción deben asegurar la movilidad de los reactivos a lo largo de la matriz polimérica; deben evitarse las reacciones parásitas, porque no es posible eliminar las impurezas de éstas reacciones. Como hay muy pocas reacciones exentas de reacciones colaterales, las secuencias de reacción deben ser lo más breves posible.

Los grupos funcionales introducidos quedarán espaciados o muy vecinos el uno al otro dependiendo de la relación entre la velocidad de reacción y la de difusión en la matriz polimérica.

CARACTERIZACION FISICOQUIMICA:

Una vez que sintetizamos o modificamos nuestro polímero, tenemos que *caracterizarlo*, es decir, hay que determinar sus propiedades tanto físicas como químicas sobretodo si se trata de un material desconocido para

nosotros. Las pruebas de caracterización permiten que se realice una evaluación relacionada con la utilidad potencial del material trabajado experimentalmente, podemos decidir si es necesario efectuar más pruebas de caracterización y nos ayudan a seleccionar el tipo de pruebas que se requieren para contar con más información cuantitativa del polímero en cuestión.

Por supuesto que no es necesario hacer todas las pruebas de caracterización que existen, debemos eliminar aquellas que no son aplicables a nuestro material o que simplemente no nos dan una información adicional importante para el estudio.

Hay un gran número de *propiedades* (en su mayoría *físicas*) que se *evalúan* en un material y son: *propiedades térmicas, solubilidad, estabilidad, comportamiento mecánico*, etc. Entre ellas se involucran aquellas propiedades que nos permiten elucidar la estructura química del material en estudio, como son: propiedades de absorción electromagnética de diferente frecuencia (*espectroscopía*) y descomposición térmica del polímero por efecto de combustión oxidativa (*análisis elemental*).

Pruebas analíticas que determinan propiedades físicas:

*Propiedades térmicas:*³

a) Termoplasticidad: Aquí podemos saber si el material problema es un *termoplástico* (que se ablanda o funde al ser calentado), o *termofijo* (que cuando se caliente se descomponga antes de fundir).

b) Temperatura de transición vítrea, temperatura de transición cristalina, temperatura de fusión y de reblandecimiento: Los polímeros son materiales que presentan una importante actividad térmica. Cuando se calienta una muestra de hule desde la temperatura del nitrógeno líquido a una velocidad constante, observamos que se presentan varios eventos térmicos.

Primero, a bajas temperaturas el elastómero pasa de sólido amorfo a un estado líquido viscoelástico, este evento determina lo que se conoce como *temperatura de transición vítrea del polímero*, T_g . Se aplica principalmente a polímeros amorfos aunque los polímeros semicristalinos también tienen T_g , porque todos los polímeros tienen regiones amorfas entre las regiones microcristalinas.

Si se emplea un polímero semicristalino a una temperatura superior a la T_g de las regiones amorfas, éstas últimas serán flexibles y el material será viscoelástico. Si la temperatura es inferior a la T_g , las regiones amorfas serán vítreas y el material quebradizo y duro.

Si se continúa el calentamiento, se presenta además una liberación de calor importante cuando la muestra se cristaliza (transición de un líquido viscoso a un sólido microcristalino) *temperatura de transición cristalina*, T_c .

Cuando el polímero sólido es ligeramente cristalino, la variación en la temperatura es acompañada por cambios repentinos de densidad, índice de refracción, capacidad calorífica, transparencia y propiedades similares. Es análoga al punto de fusión de un compuesto no polimérico y depende de la estructura de la cadena, de fuerzas intermoleculares, así como de entrecruzamiento de cadenas.

A mayor temperatura se presenta una absorción de calor que se emplea para fundir al polímero, *temperatura de fusión*, T_m . Si el proceso conti-

núa, a mayores temperaturas pueden darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser reacciones de reticulación o de oxidación. Finalmente se presenta una fuerte absorción de calor cuando el polímero se degrada.

La *temperatura de reblandecimiento* es una medida arbitraria de la temperatura a la cual el polímero alcanza un grado de ablandamiento específico. Es de gran importancia como temperatura superior de servicio del polímero, pero tiene poco significado a nivel molecular.

T_g suele ser la mitad o dos tercios de T_m para casi todos los polímeros cuando las temperaturas están en grados absolutos, las desviaciones a esta regla se deben a distribuciones poco usuales de peso molecular, rigidez en la cadena y simetría.

T_g puede variar según el peso molecular del polímero y su método de preparación, la distribución de grupos terminales y el grado amorfo de una muestra polimérica.

c) Estabilidad térmica: Se puede presentar inestabilidad térmica a temperaturas elevadas cuando el material se oscurece, hay desprendimiento de gas, se brillanta o hay un incremento o decremento irreversible en la fluidez.

d) Propiedades adhesivas: Se puede determinar la temperatura de adhesión, que es aquella en la cual dos piezas recién cortadas de muestra se adhieren al ser presionadas una contra otra; se dice que a esta temperatura la viscosidad de la muestra es de unos 10^6 poise.

Podemos también saber qué tan difícil resulta quitar la muestra de polímero de un trozo de vidrio o metal una vez que ésta se enfría.

e) Homogeneidad: La presencia de más de una fase se detecta observando los cambios de opacidad con la temperatura.

Algunas de las propiedades citadas anteriormente se determinan cuantitativamente por *Análisis Térmico Diferencial* (DTA) y por el *Análisis Termogravimétrico* (TGA).

f) Flamabilidad: Los polímeros sólidos se degradan al quemarse, y la combustión se mantendrá si hay desprendimiento de compuestos volátiles. Sin embargo, con la mayoría de los polímeros se presenta una flamabilidad retardada o no se tiene, debido a que muchos materiales tienen aditivos específicos para este efecto.

Para la caracterización, generalmente se considera a un polímero flamable cuando éste funde por debajo de los 200°C ; o si al degradarse desprende compuestos alifáticos, olefinicos o alcoholes; o si deja residuos de carbón al calentarse por arriba de los 400°C , en presencia de atmósfera oxidativa.

Por otro lado, un polímero tendrá flamabilidad retardada si se carboniza marcadamente a bajas temperaturas; si es termoestable arriba de 400°C , si no presenta una baja temperatura de fusión y si los productos de degradación abajo de 400°C contienen cantidades significativas de gases inflamables como CO_2 , HCl , H_2O , etc.

g) Pirólisis: Puede hacerse una pirólisis controlada del polímero acoplada con un cromatógrafo de gases. El material se pirolizará de diferente manera dependiendo de su estructura: unos se depolimerizan a monómero, otros se depolimerizan dando fragmentos o coproductos monoméricos o se descomponen en fragmentos al azar.

Solubilidad:

El estudio de la *solubilidad* es fundamental en la caracterización. Cuando se tiene un polímero resistente a disolventes comunes, se complica o se hace imposible la determinación de la estructura molecular del material. Los parámetros que influyen en la solubilidad son: la estructura química; el peso molecular, que es inversamente proporcional a la solubilidad; la cristalinidad, ya que los polímeros cristalinos son bastante insolubles debido a interacciones cristalinas y polímero-polímero; el entrecruzamiento, aunque los polímeros altamente entrecruzados no se disuelven.

Estabilidad:

La *estabilidad* que se determina en un material polimérico puede ser de 3 tipos:

- a) Química: Se evalúan los cambios de peso y flexibilidad de la muestra cuando ésta es sumergida en agua fría, agua hirviendo, soluciones de ácido acético, NaCl, H₂SO₄, y NaOH.
- b) Ambiental: La muestra se somete a condiciones simuladas de luz solar, humedad, lluvia, etc. Se verifican cambios en el color, el aspecto superficial, y propiedades mecánicas.
- c) Térmica: Se expone la muestra durante unas 24 horas a 120°C en atmósfera tanto de nitrógeno como oxidante y se cuantifican cambios en el peso, color, solubilidad. (TGA).

Comportamiento Mecánico:

El *comportamiento mecánico* de un polímero se determina mediante un diagrama de tensión-elongación. (Ver Figs.2 y 3).^{3y4}

Las fibras, por tener orientación, tienen módulo y fuerza tensil elevada y resisten la elongación. El trabajo de ruptura es pequeño, aunque el polímero sea fuerte y resista la ruptura.

El elastómero tiene elongación alta y bajo módulo y fuerza tensil. Como su extensión es reversible, se puede obtener la curva de tensión - elongación inversa cuando se reduce la tensión antes de que se rompa la muestra (línea punteada).

El termoplástico que se muestra tiene gran fuerza tensil, un módulo bastante elevado y una elongación considerablemente alta.

Propiedades para determinar la naturaleza constitutiva del polímero:

Espectroscopía:

El campo de la espectroscopía se encuentra dividido en dos partes: espectroscopía de emisión, en donde se mide la magnitud de la energía absorbida por los átomos al regresar a su estado basal después de haber sido excitados mediante métodos térmicos o eléctricos; espectroscopía de absorción, se mide la energía transmitida relativa a la energía incidente en una muestra a determinada frecuencia de radiación electromagnética.

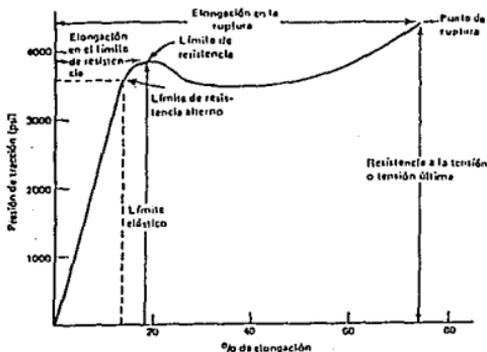


Fig.2. Diagrama de Tensión-elongación

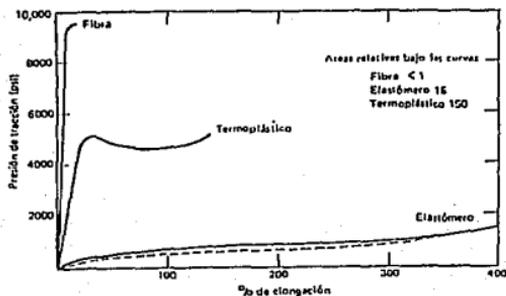


Fig.3. Curvas de tensión-elongación

Dependiendo de la frecuencia de trabajo, podemos tener diferentes métodos analíticos, como son: *espectroscopía de Infrarrojo*, *de Resonancia Magnética Nuclear* y *Ultravioleta*.

Espectroscopía de Infrarrojo:

Hoy en día se sabe que una molécula no es un arreglo rígido de átomos. Esta puede visualizarse como un sistema compuesto de pelotas de masa variada (átomos) unidas por resortes de longitud y elasticidad distintas (enlaces químicos).

La molécula se encuentra permanentemente en estado vibracional, existen fundamentalmente dos tipos de vibración: alargamiento - acortamiento y deformación. Estas vibraciones sólo se dan a ciertos valores de frecuencia. Cuando se hace incidir radiación infrarroja a la misma frecuencia, las moléculas absorben energía y la amplitud de dicha vibración se incrementa. Gracias a este fenómeno, es posible obtener lo que se conoce como espectro de Infrarrojo.

La *espectroscopía de Infrarrojo*⁴ se emplea para identificar y determinar las concentraciones de grupos funcionales específicos que tienen frecuencias de absorción características, asociadas con los modos de rotación y vibración molecular.

Gracias al cambio estructural entre el monómero y el polímero, los espectros de infrarrojo muestran diferencias características que se pueden explotar para seguir el curso de una polimerización con una exactitud moderada.

El método es rápido, directo, no destructivo, requiere poca cantidad de muestra. Con ella podemos identificar los componentes principales de una cadena estructural, distinguir isómeros configuracionales, detectar y medir cristalinidad, determinar la composición de copolímero y distribución, detectar reacciones químicas de oxidación o degradación.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Protónica:

Los núcleos de ciertos isótopos poseen un momento angular o espín mecánico. Este momento angular depende del espín nuclear o número de espín (que a su vez depende del valor numérico de la masa atómica y el número atómico).

Si un protón se encuentra en un campo magnético externo, puede experimentar dos orientaciones de energía $\pm\mu H$. La orientación de baja energía corresponde al estado en el que el momento magnético del núcleo es paralelo al campo externo; la orientación de alta energía corresponde al estado en el que el momento magnético nuclear está alineado en antiparalelo (opuesto) al campo externo.

Es posible inducir transiciones entre estas orientaciones, la frecuencia ν de radiación electromagnética necesaria para que ésto ocurra está dada por $\nu = 2\mu H_0/h$ donde H_0 es la fuerza del campo magnético externo.

La frecuencia de precesión del núcleo es igual a la frecuencia de radiación necesaria para inducir la transición de un estado a otro. Cuando la frecuencia del campo magnético y la frecuencia del núcleo en precesión son iguales, se dice que entran en *resonancia* y puede darse emisión y absorción de energía.

Las frecuencias de resonancia no son las mismas para todos los protones, puesto que dependen del entorno electrónico que tenga cada uno de ellos.

La RMN identifica entonces el entorno químico de los protones en presencia de un campo magnético en la región de radiofrecuencia, tiene un interés particular por ser uno de los pocos métodos que provee información referente a la estereoregularidad y tacticidad.

Espectroscopía Ultravioleta:

Se basa en el hecho de que los electrones presentes en ciertos compuestos pueden ser promovidos de su estado basal a estados de mayor energía cuando se someten a radiación electromagnética que corresponde a la región del espectro Visible o Ultravioleta.

Los niveles de alta energía están descritos por orbitales moleculares que se encuentran vacantes cuando el compuesto no es excitado y se denominan comúnmente orbitales de antienlace.

La *espectroscopía Ultravioleta* puede ser de utilidad detectando impurezas absorbidas en el material, cromóforos, grupos vinílicos y aromáticos. Además, podemos utilizar H₂O, alcoholes, o hidrocarburos saturados como disolventes, que no absorben esta radiación.

Peso molecular:

Otro aspecto muy importante en la caracterización de un polímero es el *peso molecular*. La mayoría de las propiedades mecánicas de estos materiales dependen del peso molecular. De hecho, hay un peso molecular mínimo, del orden de mil, que no produce fuerza mecánica del todo significativa. Pero por arriba de ésta, la fuerza se va incrementando rápidamente con el peso molecular hasta llegar a un peso molecular crítico. Este último generalmente es el peso molecular mínimo requerido para que un polímero presente una utilidad por su resistencia mecánica, dicho valor se encuentra entre 5,000 y 10,000 g/mol dependiendo del polímero de que se trate.

Cuando nos referimos al peso molecular de un polímero, hablamos de algo muy distinto a lo que se maneja en el caso de compuestos de peso molecular pequeño. Aún cuando sinteticemos estos materiales en ausencia de contaminantes e impurezas, no tenemos una sustancia pura en el sentido estricto de la palabra, ya que tenemos una mezcla de moléculas de diferente peso molecular. Dicha situación radica en las variaciones estadísticas presentes en la polimerización.

En éste caso se debe conocer el *peso molecular promedio* y la *distribución de pesos moleculares*:

Los pesos moleculares promedio más importantes son:

- *Peso molecular promedio en número, M_n :*

Se determina mediante propiedades coligativas como el abatimiento en el punto de congelación, elevación del punto de ebullición, la presión osmótica, decremento en la presión de vapor.

Es el peso total w de todas las moléculas dividido entre el número total de moles presente, *es decir*:

$$\bar{M}_n = \Sigma NM / \Sigma N$$

- *Peso molecular promedio en peso, \bar{M}_w* :

Se obtiene por mediciones de dispersión de la luz. Se define por:

$$\bar{M}_w = \Sigma w_x M_x$$

donde w_x es la fracción en peso de moléculas cuyo peso es M_x .

- *Peso molecular promedio viscosimétrico, \bar{M}_v* :

Puede conocerse midiendo la viscosidad. Se define como:

$$\bar{M}_v = \left[\Sigma w_x M_x^a \right]^{1/a}$$

donde a es una constante.

\bar{M}_w y \bar{M}_v son iguales cuando $a=1$. Sin embargo, el segundo es generalmente menor que el primero, ya que a tiene valores entre el 0.5 y 0.9.

El orden de magnitud entre los diferentes pesos moleculares promedio es, en un polímero polidisperso (Fig.4):

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

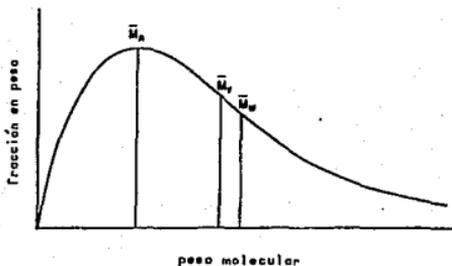


Fig.4. Distribución de pesos moleculares en una muestra polimérica

También podemos controlar la magnitud tanto del peso molecular como de la distribución durante la polimerización, para que el producto tenga las propiedades que buscamos.

Se conocen actualmente varios métodos que determinan experimentalmente el peso molecular promedio de un polímero. Dichos métodos se basan en propiedades coligativas, refracción de la luz, viscosidad, ultracentrifugación y sedimentación.

EL ENFOQUE ACTUAL EN EL ESTUDIO DE MATERIALES POLIMERICOS:

En nuestros días, los compuestos de alto peso molecular son una base en la preparación de una gran gama de materiales de interés industrial, como son: los plásticos, películas, gomas, fibras, etc., cuya calidad determina la eficiencia de un gran número de partes y estructuras utilizados con distintos propósitos.

Las investigaciones que se hacen en torno a la química y física de los polímeros, se derivan de las necesidades técnicas que se presentan con estos materiales.

Una de estas necesidades es la posibilidad de emplear polímeros con todas sus ventajas y características inherentes a altas temperaturas. Esto es de gran importancia particularmente en la tecnología de la aviación, en la ingeniería eléctrica y mecánica, donde la eficiencia de gran parte del equipo depende directamente de la temperatura máxima a la cual puede operar.

El desarrollo de los polímeros térmicamente estables ha sido por muchos años una de las principales tareas de la química y física de los compuestos macromoleculares.

La resistencia al calor de los polímeros, es decir, su temperatura de reblandecimiento, punto de fusión, temperatura máxima en la que el polímero se puede usar todavía como compuesto sólido, está dada por las fuerzas intermoleculares que se tienen, si hay entrecruzamiento, cristalinidad, etc.

La estabilidad térmica depende principalmente por la estabilidad térmica de los grupos funcionales y la fuerza de los enlaces que componen la macromolécula.

En pocos casos es posible evaluar, por analogía con compuestos modelo y series poliméricas homólogas, la estabilidad térmica y su resistencia calorífica de un polímero conociendo solamente la estructura química.

Para su uso práctico, el polímero debe tener además buenas características físico-mecánicas y ser procesable.

En la búsqueda de estos materiales, se sintetizaron polímeros compuestos de unidades cíclicas y sin unidades alifáticas (que no confieren al material tan buenas propiedades térmicas y mecánicas como lo hacen los grupos aromáticos). La desventaja de dichos materiales radica en el uso práctico, ya que son difíciles o imposibles de procesar y sus propiedades físico-mecánicas son malas. Gracias a los nuevos métodos de síntesis que se han desarrollado, se pueden procesar dichos polímeros con unidades cíclicas que tienen grupos funcionales seleccionados, que confieren al material las propiedades físico-mecánicas necesarias, así como una resistencia calorífica y estabilidad térmica deseadas.

Ejemplos de ello son las poli(imidas), cuya química y tecnología estuvo completamente monopolizada por Du Pont en los Estados Unidos.

Los polímeros de poli(imidas) son resinas lineales muy estables. Pueden usarse durante periodos prolongados a temperaturas de unos 700°F (370°C) y por periodos cortos a 900°F (480°C).¹⁰

Existen algunos tipos comerciales para partes moldeadas, películas, láminas y adhesivos.

Hoy en día el estudio y síntesis de éstos materiales se lleva a cabo de manera sistemática en la Unión Soviética, Estados Unidos, Japón, Gran Bretaña, Alemania, entre otros.

LA COMPATIBILIZACION DE LOS POLIMEROS:

La mayoría de los nuevos materiales poliméricos introducidos en el mercado son combinaciones de polímeros conocidos.¹¹

Estas *aleaciones poliméricas* son el resultado de la adición o la formación "in situ" de un *agente compatibilizante*, el cual permite la combinación de polímeros originalmente incompatibles por la modificación interfacial entre ellos.

Los materiales resultantes poseen propiedades únicas, generalmente no atribuibles a los componentes del material por separado.

Dos polímeros pueden formar una mezcla compatible siempre que tengan como mínimo una de las siguientes características:

- Identidad estructural en algún segmento. Por ejemplo: un copolímero Graft o en bloques de Butadieno-Estireno, es compatible con polibutadieno o poliestireno.

- Una diferencia en el parámetro de solubilidad $\delta < 1$, generalmente menor de 0.2 unidades. Por ejemplo: el policloruro de vinilo (PVC), el polietilacrilato y el polimetilmetacrilato tienen su parámetro de solubilidad entre 9.4-9.5 unidades, la diferencia existente entre sus parámetros hace que se puedan formar mezclas compatibles.

- La presencia de grupos funcionales capaces de generar enlaces de tipo covalente, iónico, aceptor - donador o puentes de hidrógeno entre los diferentes polímeros.

La presencia de un copolímero en bloques o Graft puede inhibir la tendencia de los homopolímeros a separarse (se favorece la compatibilización). Así, una mezcla de un polímero semirígido como la celulosa, puede hacerse compatible con un polímero termoplástico, utilizando un copolímero Graft que tenga segmentos de polímero termoplástico (etileno) y celulosa, el cual puede compatibilizar a la celulosa y al polietileno.

Por lo general, los copolímeros de bloque son mejores agentes compatibilizantes que los de Graft, debido a que no hay tanta inhibición estérica. Este tipo de compuestos pueden sintetizarse por separado y después adicionarse a la mezcla que se va a compatibilizar, o bien formarse "in situ".

Dichos compuestos actúan como agentes tensoactivos orgánicos, que se localizan en la interfase de dos fases poliméricas incompatibles, donde hay un decremento en la tensión interfacial y se favorece la adhesión de fases. Se promueve también la formación de partículas en la fase dispersa, habiendo un control de su tamaño.

Estas aleaciones poliméricas se forman, por lo general, al fundir los polímeros que se van a compatibilizar dentro del equipo de mezclado o de extrusión.

Otro grupo de polímeros tensoactivos son los *ionómeros*, que son materiales en los cuales se tienen grupos funcionales zwitteriónicos o como sales. El problema que presentan estos polímeros es su alta tendencia a hidratarse, lo cual hace que las propiedades del compuesto compatibilizado se vean afectadas.¹²

Sin embargo, se ha comprobado que con el empleo de ionómeros en condiciones anhidras, se pueden obtener mezclas poliméricas cuyas propiedades térmicas y dinámicomecánicas sean las deseadas.¹³

EXTRUSION REACTIVA:

Muchos polímeros no polares no pueden adherirse adecuadamente a superficies metálicas u otros materiales plásticos como el nylon, poliésteres, polímeros fluorados, etc.¹⁴ Más aún, no aceptan los colorantes, pinturas, recubrimientos, etc.

El procesamiento reactivo es reconocido hasta hoy como una de las alternativas más eficientes para llevar a cabo una gran variedad de reacciones químicas y modificaciones en materiales poliméricos. Muchos de estos procesos se hacen en un extrusor, como lo son por ejemplo la síntesis de mezclas compatibles entre el polipropileno y materiales vinílicos, el grafting del anhídrido maléico y poliolefinas como el polietileno y el polipropileno (que son de gran interés por las propiedades adhesivas que se tienen), etc.^{15,16,17}

Gracias a la extrusión reactiva, se ha podido modificar de manera significativa la compatibilidad entre dos o más materiales, de tal forma que se puedan cumplir los requerimientos deseables.

Dicho procesamiento está relacionado con la morfología, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros y aleaciones poliméricas que se manejen.¹⁸

Los parámetros del proceso que tienen influencia en la morfología de la mezcla son: velocidad de corte, stress de corte, el empuje volumétrico, tiempo de mezclado y velocidad de rotación de torque.

Por otro lado, los parámetros del material que determinan el tamaño de fase incluyen a la relaciones de viscosidad entre los componentes, la tensión interfacial, composición y la elasticidad de los polímeros.

Se han hecho estudios en los que se demuestra la dependencia en el tamaño de la fase dispersa con relación a estos parámetros. La morfología de la mezcla repercutirá en las propiedades del material extruido.

ANTECEDENTES:

A. COPOLIMERIZACION.

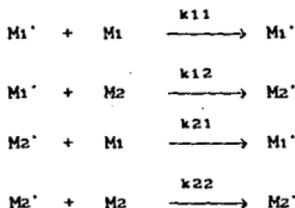
Cuando hay una polimerización de dos o más monómeros, la adición que tiene uno con otro en la formación de una cadena depende fundamentalmente de su reactividad, por tanto, ésta determinará la composición y las propiedades del copolímero que se forme.

La reactividad se ve influenciada por la naturaleza del extremo terminal de la cadena en formación, esto es, del monómero adicionado previamente.

En la copolimerización por condensación, la reactividad de los grupos funcionales son normalmente independientes de otras variables y el resultado es que la adición al azar depende de la relación de concentraciones entre los diferentes monómeros.

Si tenemos el caso de los radicales libres:

Con dos monómeros presentes en el medio de reacción, son posibles 4 reacciones de propagación, asumiendo que la formación de la cadena no se ve influenciada por la naturaleza del monómero terminal en el polímero y del monómero que reacciona:



De aquí se definen las siguientes constantes de velocidad relativa de los monómeros 1 y 2:

$$r_1 = k_{11}/k_{12}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Cada relación es el cociente de la constante de velocidad de adición de un monómero consigo mismo, y la constante de velocidad del monómero con el otro comonómero. Un valor de $r > 1$ indica que el radical prefiere homopolimerizarse, y viceversa.

Las copolimerizaciones se clasifican también en relación al producto $r_1 r_2$. Cuando $r_1 r_2 = 0$, ningún monómero se adiciona a sí mismo y la propagación ocurre por la adición de un primer monómero y luego del segundo, dando un copolímero alternado, normalmente $0 < r_1 r_2 < 1$.

Si $r_1 r_2 = 1$, se dice que la copolimerización es ideal, ya que $r_1 = 1/r_2$ y cada radical muestra la misma preferencia a reaccionar por cualquiera de los monómeros. La composición monomérica del producto depende de las cantidades existentes de monómeros en el medio de reacción.

Si la relación de reactividad es mayor a la unidad, el copolímero tiene una mayor proporción de monómero más reactivo, y conforme la diferencia de reactividad entre los monómeros se incrementa, será más difícil sintetizar copolímeros que tengan cantidades apreciables de ambos monómeros.

Este trabajo comprende el estudio de la copolimerización entre el Estireno (ST) y la 4-vinilpiridina (4VP).

Para este sistema, la literatura reporta que:¹⁹

$$ST = 1$$

$$4VP = 2$$

| r1 | r2 | límite de confiabilidad 95% | | tipo de polimerización | temperatura (°C) |
|------|------|-----------------------------|------|------------------------|------------------|
| | | | | | |
| 0.54 | 0.70 | 0.03 | 0.10 | -- | 60 |
| 0.62 | 0.52 | 0.02 | 0.06 | con peróxido | 80 |
| 0.90 | 0.80 | -- | -- | en solución * | 60 |

Tabla 1. Constantes de velocidad relativa de ST-4VP.

* la copolimerización se llevó a cabo vía radicales libres, utilizando como iniciador β -picolinio-p-clorofenacilida en DMF y teniendo atmósfera de N₂ a 60°C durante 2 hrs.²⁰

La síntesis del copolímero en el presente trabajo se efectúa empleando un medio emulsificante. La referencia consultada para esta reacción no menciona los parámetros citados en la Tabla 1.

B. SINTESIS DE OBTENCION DEL COPOLIMERO ST-4VP.

Podemos hacer reaccionar la 4-vinilpiridina con Estireno en distintas proporciones molares para obtener copolímeros. La síntesis de estos compuestos se puede llevar a cabo de diversas maneras, como ejemplo:²¹

a) Haciendo reaccionar el Estireno y la 4-vinilpiridina en una solución compuesta de tolueno y 2,2'- azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador a 60°C.

b) Efectuando una copolimerización en una suspensión acuosa que contiene heptano como agente porogénico, y empleando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador, a una temperatura de 88°C.

c) Vía radicales libres; utilizando como iniciador β -picolinio-p-clorofenacilida en DMF, atmósfera de N₂ a 60°C durante 2 hrs.¹⁶

d) Por una copolimerización en emulsión.

En este caso se sintetizan copolímeros ST-4VP empleando un medio emulsificante a 50°C de temperatura.

Para este tipo de polimerización se requieren los componentes siguientes:

- Monómero
- Agente dispersante
- Iniciadores
- Agente de transferencia
- Emulsificante
- Reguladores

El agente dispersante es generalmente el agua. Esta debe ser desionizada, ya que la presencia de iones interfiere en la etapa de iniciación y es un excelente medio de transferencia del calor desprendido en el proceso de polimerización.

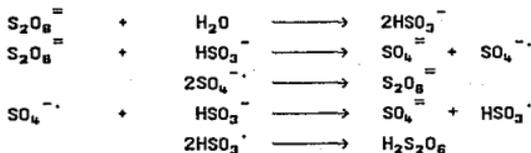
Los iniciadores de radicales libres solubles en agua predominan sobre los solubles en aceite cuando preparamos emulsiones acuosas.

Pueden ser de dos tipos:

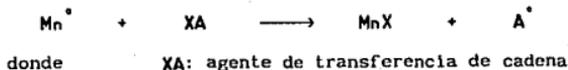
- 1) Aquellos que forman radicales libres por ruptura térmica.
- 2) Los que generan radicales libres por mecanismos de transferencia de electrones y que requieren de un iniciador de radical libre y un agente reductor (sistemas redox). Son los más comunes, ya que proporcionan velocidades de iniciación moderadas a temperaturas relativamente bajas (-50 a 50°C).

El sistema de iniciadores que se emplean en la polimerización del Estireno y la 4-vinilpiridina que se presenta en este trabajo, es de este tipo, y se denomina sistema persulfato-bisulfito.

A continuación, se muestra el esquema cinético relativo a la descomposición de dicho sistema de iniciadores:



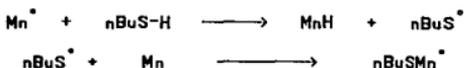
El agente de transferencia de cadena se utiliza para controlar el peso molecular del polímero en formación. Su acción puede representarse de la siguiente manera:



A[•]: nuevo radical que puede reiniciar la polimerización



En nuestro caso, el agente de transferencia empleado es el *n*-butil mercaptano:



El emulsificante puede ser de tres tipos: aniónico, catiónico y no iónico. Los aniónicos son los más empleados en copolimerización en emulsión, como por ejemplo, los estearatos, lauratos (como el lauril sulfato de sodio ó LSS utilizado en este caso), los palmitatos, etc.

Los emulsificantes no iónicos son poco empleados porque no forman emulsiones estables; los catiónicos son poco usuales por tener una ineficiente acción emulsificante y efectos adversos en la etapa de iniciación.

En el presente trabajo se sintetizan 5 copolímeros ST-4VP con diferente proporción molar monomérica: 4,8,12,20 y 40%mol 4VP.

La caracterización se realiza con el apoyo de las técnicas de:

- Infrarrojo:^{21,24} (VER CAPITULO DE RESULTADOS , ESPECTRO 1)

| | |
|----------|---|
| Estireno | bandas de deformación C-H en 700 y 750 cm ⁻¹ bandas C=C vibración longitudinal de aromático en 1600, 1580, 1500 y 1450 cm ⁻¹ |
| Piridina | banda de deformación C-H con 2 átomos de H adyacentes en anillo aromático en 750 y 820 cm ⁻¹ banda C=N vibración longitudinal entre 1690-1640 cm ⁻¹ y en 1550, 1410 cm ⁻¹ |

- RMN: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 2)

| Tipo de protones | Desplazamiento (en ppm) |
|-----------------------|---------------------------|
| H's α al N piridínico | 8 a 9 |
| H's β al N piridínico | 6 a 7.5 |
| H's aromáticos | 6 a 7.5 |
| H's alifáticos | 1 a 2 |

mediante esta técnica, se hace una determinación relativa del porcentaje molar de los comonomeros, considerando que en la molécula tenemos dos protones α al N piridínico.

Se mide la integral correspondiente a esos dos protones y se divide entre dos, la cifra obtenida es el número de unidades a los que integra cada protón piridínico.

Posteriormente, se sustrae de la integral de H's aromáticos (que comprende 5 protones de ST y los dos protones β a N piridínico), el equivalente a la integral de los dos protones piridínicos calculada anteriormente.

Se divide entre 5 el resultado de la diferencia descrita y se tiene la integral de cada protón de Estireno.

Teniendo la aportación de ambos componentes del polímero a la integración, se obtiene el porcentaje buscado.

- Análisis Elemental: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, TABLA 8)

Se verifica si la proporción monomérica es la esperada en cada caso. Con Análisis Elemental, se resumen a continuación los porcentajes teóricos calculados:

| % mol 4VP | % C | % H | % N |
|-----------|-------|------|------|
| 4 | 91.80 | 7.65 | 0.56 |
| 8 | 91.32 | 7.61 | 1.08 |
| 12 | 90.95 | 7.58 | 1.62 |
| 20 | 89.82 | 7.49 | 2.69 |
| 40 | 87.36 | 7.28 | 5.36 |

Tabla 2. Porcentaje teórico de elementos que constituyen los diferentes copolímeros sintetizados.

- DSC: (Differential Scanning Calorimetry):

Sabiendo que la Temperatura de transición vítrea T_g para los homopolímeros de Estireno y 4VP son 100 y 149°C respectivamente, debemos esperar que la T_g de nuestros copolímeros se encuentre entre estos dos valores. La T_g debe incrementarse conforme la proporción de 4VP aumente. De éstos resultados debe verse si la proporción es o no lineal.

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMAS 1 Y 2)

C. REACCION PARA CUATERNIZAR EL COPOLIMERO ST-4VP.

Las aminas aromáticas heterocíclicas (como la 4VP) son bases débiles.²⁵ En muchos de estos compuestos, el par de electrones del heteroátomo forma parte de los orbitales de enlace de la molécula.

Por ejemplo, en el pirrol estos electrones constituyen un sexteto aromático y, por tanto, no están disponibles a reaccionar con un agente electrofílico.

Por otro lado, en el caso de la piridina, el par libre de electrones no forma parte del anillo aromático y se encuentra localizado en un orbital de tipo sp^2 que es ortogonal al sistema aromático, por lo que se favorece la basicidad de la piridina con respecto a la del pirrol.

Sin embargo, la basicidad de este tipo de aminas con respecto a las análogas alifáticas es menor. Este hecho se explica debido a que en las aminas cíclicas alifáticas los electrones de no enlace se localizan en un orbital sp^3 , mientras que en las aromáticas en un sp^2 . Este último orbital tiene un carácter s del 33% y el sp^3 solamente del 25%; por lo tanto, los electrones del orbital sp^2 deben estar más atraídos por su núcleo, lo que los hace ser menos básicos.

La 4-vinilpiridina se ha utilizado ampliamente tanto en la síntesis de homopolímero (vía radicales libres, vendido comercialmente), así como en la formación de derivados cuaternarios para la obtención de polielectrolitos, como los derivados de N-alquilo.

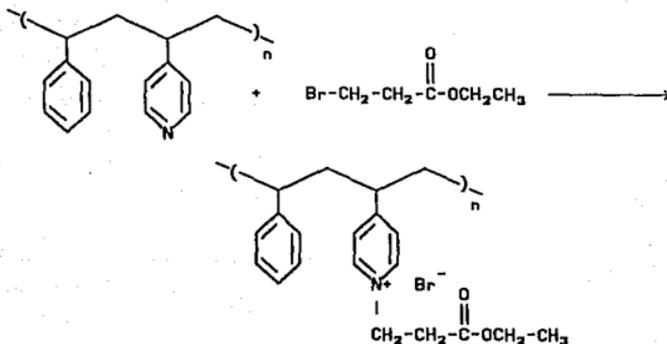
En este caso, se estudia la *reacción* que se da entre los grupos piridínicos de algunos de los copolímeros sintetizados y el Bromopropionato de Etilo. Tenemos entonces, una reacción ácido-base que sigue un mecanismo SN_2 , en la cual el Bromo actúa como agente electrofílico (siendo buen grupo saliente) y la Piridina como nucleófilo. (Ver Esquema 1)

En las referencias consultadas se reporta la *funcionalización del copolímero ST-4VP por un éster alifático bromado (5-bromopentanoato de Etilo)*,²¹ se disuelve el compuesto polimérico en THF, se adiciona el triple de equivalentes del éster con respecto a lo que se tiene de 4VP. Se calienta la solución obtenida a una temperatura superior a los 50°C durante 72 hrs. La obtención del producto se efectúa adicionando MeOH al sistema, filtrando y lavando con más MeOH. Posteriormente el producto se seca bajo vacío a una temperatura de 60°C.

En este trabajo se emplea el doble en equivalentes estequiométricos de Bromopropionato de Etilo (BPE). Se utiliza en todos los casos Cloroformo en lugar de THF, hexano en vez de MeOH, temperatura de 55°C y un tiempo de reacción similar, debido a que el material trabajado posee una polaridad distinta.

La caracterización efectuada en los productos sintetizados se basa únicamente por la técnica de Infrarrojo:^{21,24}

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 1)



Esquema 1

| | |
|----------|---|
| Piridina | C=N banda de vibración longitudinal alrededor de 1640 cm^{-1} * |
| Ester | C=O banda de vibración longitudinal asimétrica de un éster acíclico saturado a 1750 cm^{-1} banda de vibración longitudinal simétrico de C=O en $\approx 1390 \text{ cm}^{-1}$ banda C-O-C vibración longitudinal a $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ |

D. FORMACION DE LA CARBOXIBETAINA.

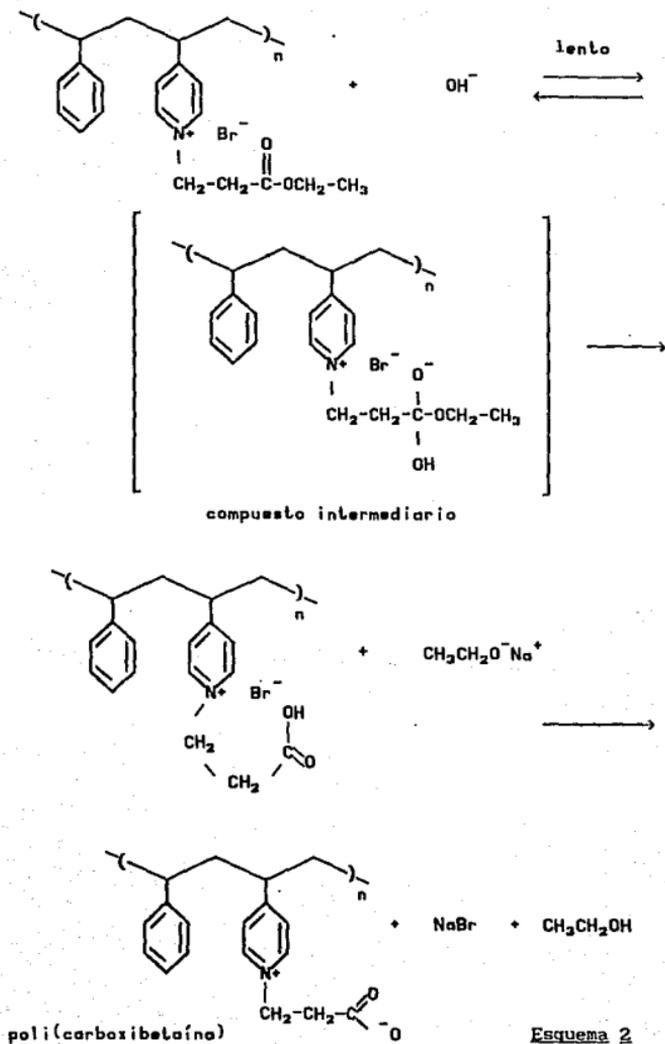
El producto que se obtiene de hidrolizar el grupo éster de polímero cuaternizado lo denominamos carboxibetaina.

Se sabe que esta hidrólisis puede efectuarse tanto en condiciones ácidas como básicas, habiendo reversibilidad en el primer caso. Para la obtención de las carboxibetainas, se probaron ambas condiciones de reacción; sin embargo, sólo la catálisis básica dió los resultados esperados trabajando a la misma temperatura y tiempo de reacción.

Si se quiere proponer un mecanismo de reacción congruente, debemos considerar que el rompimiento que origina la hidrólisis ocurre en el enlace acilo-oxígeno (probado mediante trazadores isotópicos de O^{18}), así como la retención en la configuración.

El ácido carboxílico que se forma no es estable en condiciones básicas, sino que reacciona con el ión alcóxido para dar la sal y el alcohol correspondientes. (Ver Esquema 2).

* desaparecen las bandas a 1550 y 1410 cm^{-1} por la cuaternización



De acuerdo a la literatura consultada, se reportan dos maneras de sintetizar una carboxibetaina (similar a la trabajada en este caso):²¹

- 1) Se prepara una suspensión del copolímero ST-4VP en una solución acuosa de NaOH, adicionando un poco de THF para tener la humectación adecuada del material polimérico. Calentando posteriormente el hidróxido resultante, se obtiene la carboxibetaina por eliminación del alcohol.
- 2) Disolver el copolímero cuaternizado en THF y adicionar solución acuosa de NaOH hasta formar una emulsión. Después de unas horas se lava el material hasta eliminar el disolvente, obteniéndose el hidróxido de amonio correspondiente, que se calienta para dar la carboxibetaina.

El método de síntesis empleado en el presente trabajo consiste esencialmente en mantener en proceso de calentamiento el copolímero cuaternizado, en una solución THF/NaOH_{ac} y recuperar la carboxibetaina que se forma mediante precipitación con MeOH.

La caracterización de las carboxibetainas se basa en los siguientes métodos:

- Infrarrojo:^{21,24} (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 1)

Carboxilato no banda C=O de éster en 1750 cm^{-1} , sino desplazamiento y ensanchamiento de la banda de ésta vibración a $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ incremento en absorción de la banda de vibración longitudinal simétrica C=O a 1390 cm^{-1} desaparece banda C-O-C vibración asimétrica a $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$

- Análisis Elemental: (RESULTADOS, TABLA 8)

Nos ayuda a estimar el % 4VP funcionalizado a carboxibetaina (rendimiento).

Calculando el porcentaje teórico o esperado de los elementos que conforman la carboxibetaina en cada caso (considerando una conversión del 100%) tenemos que: (ver Tabla 3)

- DSC: La temperatura T_g para éstos compuestos debe ser mayor a la que se tiene en los copolímeros sin funcionalizar, porque la cadena polimérica adquiere una mayor rigidez debido a la presencia de grupos zwitteriónicos.²⁷

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMA 3)

| %mol 4VP | % C | % H | % N | % O |
|----------|-------|------|------|------|
| 4 | 90.69 | 7.59 | 0.52 | 1.20 |
| 8 | 89.15 | 7.50 | 1.02 | 2.33 |
| 12 | 87.69 | 7.41 | 1.49 | 3.41 |

Tabla 3. Porcentaje teórico de elementos para las carboxibetainas sintetizadas.

- TGA: (Thermal Gravimetric Analysis):
Es útil para comprobar que el material no presente descomposición por debajo de los 200°C y definir el intervalo de temperaturas que se puede trabajar en DSC.

(RESULTADOS, TERMOGRAMAS 4, 5 y 6)

E. TERPOLIMERO ESTIRENO-ANHIDRIDO MALEICO-METIL METACRILATO.

El hecho de efectuar una copolimerización entre Anhídrido Maléico (AM) y cualquier otro comonomero, da al polímero formado ciertas propiedades fisicoquímicas importantes mediante el incremento de polaridad, de rigidez, de temperatura de transición vítrea y de funcionalidad; propiedades atribuibles a la presencia del AM en el material en cuestión.

El monómero más importante que copolimeriza con el Anhídrido Maléico es el Estireno. La reacción entre dichos monómeros es altamente exotérmica, a menos de que se tenga un control con el disolvente, el enfriamiento, y la selección cuidadosa del iniciador.²⁸ La polimerización se efectúa comúnmente en solución, empleando iniciadores tipo peróxido entre 50 y 150°C. De acuerdo a las constantes de velocidad relativa en este sistema, se obtiene copolímero alternado aún teniendo concentraciones bajas de AM en relación al Estireno presente desde el inicio de la reacción.

Alternativamente, se han desarrollado algunas técnicas de polimerización en masa y en dispersión para sintetizar copolímeros no equimolares de ST-AM.

A continuación se citan varios métodos de síntesis para obtener copolímeros ST-AM en distintos medios y condiciones de reacción:

- 1) Se realiza una *copolimerización por radicales libres* en presencia de *Peróxido de Benzilo*²⁹ y empleando Metil-etil cetona como disolvente a 50°C. El producto se recupera por precipitación con éter de petróleo hirviendo; se purifica con tres disoluciones sucesivas con acetona y reprecipitaciones con el éter de petróleo. Una vez efectuada la purificación, se deja secando al vacío a 60°C.

- 2) Sintetizar el copolímero en un reactor con agitación constante, trabajando a una temperatura de 60°C en etilbenceno como disolvente y en presencia de AIBN (azoisobutironitrilo).³⁰
- 3) Se pueden efectuar copolimerizaciones mecanoquímicas en fase sólida en presencia de Zn, BaS, triálquilaluminio, quelatos metálicos de acetil-acetonato, etc. Para éste tipo de síntesis, se ha visto que algunos compuestos donadores de electrones pueden tener un efecto significativo en la cinética de la reacción, pesos moleculares, composición final del material.

Respecto a esta clase de síntesis, se han patentado algunas de interés industrial en los Estados Unidos, tales como:

- a) Sintetizar el material en un equipo de extrusión. En este caso se funde el Estireno y se adiciona una solución de Anhídrido Maléico donde el disolvente puede ser: acetona, benceno, acetatos de alquilo, bencenos clorados, etc.

En dicha solución se incluye también al iniciador de radicales libres como el hexanoato de 2-Etilo o el 2,5-di(terbutilperoxi)-3-hexino.³¹

- b) Efectuar una reacción de copolimerización (de tipo Graft) en una mezcladora que tenga los componentes siguientes:³²

- Polímero a ser funcionalizado en fase elastomérica (Poliestireno) a una temperatura aproximada de 140°C.

- Anhídrido Maléico o Acido Málico si la temperatura de trabajo es igual o mayor a 140°C.

- Un aditivo que inhiba la polimerización del AM pero no la del MMA (Metil Metacrilato de Metilo) en las condiciones de reacción.

De esta manera, se evitan las reacciones de entrecruzamiento y degradación del material, ya que de lo contrario se favorecerían por la ausencia del disolvente.

Estos compuestos pueden contener nitrógeno, fósforo ó azufre.

- Un iniciador de radicales libres que puede ser peróxido, peroxiéster, peroximonocarbonato, peroxidicarbonato, hidroperóxido o bien un azocompuesto.

Todos los compuestos volátiles y el AM que no reacciona se eliminan por venteo a presión reducida. El producto se puede obtener en forma de perlas (pellets) o laminado.

El AM sin reaccionar puede eliminarse también mediante el lavado del polímero obtenido en un disolvente y su posterior precipitación con la adición de otro disolvente en el cual el producto no es soluble.

El contenido de AM insertado puede oscilar entre 0.1-25% peso.

El Anhídrido Maléico puede también copolimerizarse con acrilatos o con metacrilatos (como el Metil Metacrilato de Metilo MMA) en presencia o ausencia de un fotoiniciador.

En la literatura se reportan un gran número de constantes de velocidad relativa que se tienen entre ST, AM y el MMA. Aquí sólo se muestran algunas de ellas:¹⁹ (Ver Tabla 4).

En general, los copolímeros industriales de Estireno -Anhídrido Maléico pueden ser de dos tipos:^{2b}

- Los de tipo I, que son de alto contenido de Anhídrido Maléico (AM), tienen brillo, bajo peso molecular, solubles en soluciones débilmente alcalinas. Monsanto produce esta clase de material bajo el nombre de *Monsanto Scripset*, mientras que ARCO Chem. Co. tiene su serie de productos *ARCO SMA* (1000,2000 y 3000), con una relación molar de 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente, con un peso molecular entre los 1600-2000 g/mol.

| Monómeros | r1 | r2 | límite de confiabilidad 95% | | temperatura(+C) condiciones |
|-----------|-------|--------|-----------------------------|-------|-----------------------------|
| ST=1 | 0.010 | 0.000 | - | - | 60 |
| | 0.025 | 0.010 | 0.005 | 0.002 | 70 cloroformo |
| | 0.041 | 0.010 | - | - | 60 peróxidos |
| AM=2 | 0.020 | 0.000 | - | - | 60 |
| | 0.040 | 0.015 | - | - | 50 acetona |
| | 0.097 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 50 acetona |
| ST=1 | 0.490 | 0.460 | 0.020 | 0.020 | 50 dicloroetano |
| | 0.560 | 0.500 | - | - | 35 en emulsion |
| | 0.430 | 0.450 | 0.013 | 0.016 | -- pol.cationica |
| MMA=2 | 0.540 | 0.500 | 0.020 | 0.060 | 60 peróxidos |
| | 0.580 | 0.480 | - | - | 50 1470 psi |
| | 0.500 | 0.500 | 0.020 | 0.020 | 60 peróxidos |
| MMA=1 | 0.500 | 0.010 | - | - | 60 ciclohexano |
| | 1.000 | 0.500 | 0.400 | 0.300 | 30 fotoiniciacion |
| | 4.630 | -0.018 | 1.140 | 0.280 | 30 |
| AM=2 | 3.100 | 0.01 | - | - | 60 tolueno |
| | 3.850 | 0.01 | - | - | 60 cloroformo |
| | 6.360 | -0.019 | 0.640 | 0.026 | -- -- |

Tabla 4. Constantes de velocidad relativa para ST-AM-MMA

Estos polimeros tienen importancia en la industria del papel, en la textil, en la producción de agentes abrillantadores para pisos y de limpiadores de alfombras. Pueden ser empleados también en tintas de impresión pesticidas, dispersantes de pigmentos e impermeabilizantes.

- Los polimeros del tipo II son básicamente terpolimeros ST-AM y un tercer comonómero, ya que se ha visto que la procesabilidad del material puede facilitarse con éste último. Comúnmente dicho comonómero es acrílonitrilo, metacrilatos, acrilatos, isobutileno o butadieno. Todos tienen un alto peso molecular y son útiles para procesos de ingeniería.

Los más conocidos en el mercado son el Dylark (de ARCO) y el Cadón (de Monsanto).

El Cadón se emplea principalmente en la fabricación de piezas para maquinaria industrial. Por ejemplo, el Cadón 330 es un material que posee propiedades de aleaciones de PVC, y además ofrece otras ventajas como tener una Tg elevada y ser inflamable.

El material empleado en el presente trabajo proviene de la compañía estadounidense Monsanto, se conoce comercialmente como Cadon DMC 250, en el que se estima la siguiente relación de porcentaje en peso:

ST 65-71%
AM 24-26%
MMA 5-9%

Se desconoce la manera en que dicho material fué producido.

La caracterización de este compuesto resulta ser particularmente importante, para ello se utilizaron las técnicas siguientes:

- Infrarrojo: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 3)

Haciendo una comparación detallada de los espectros que se han reportado de Estireno-Anhidrido Maléico y de Estireno-Metil Metacrilato de metilo,³³ las bandas características clave son:

Anhidrido Maléico (AM)²⁴ bandas de vibración longitudinal de C=O saturado en anillo de 5 miembros 1870-1820 cm^{-1} y de 1800-1750 cm^{-1}
banda alargamiento-acortamiento C-O en 1300-1200 cm^{-1}
Metil Metacrilato de Metilo (MMA) C=O éster saturado acíclico de 1750-1735 cm^{-1}
banda alargamiento-acortamiento C-O a 1350-1260 cm^{-1}
Estireno bandas características (ver copolímero ST-4VP)

- RMN: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 4)

| Tipo de protones | Desplazamiento (en ppm) | Integral |
|---------------------------|-------------------------|----------|
| aromáticos | 6-7.5 | A |
| CH ₂ -O de MMA | 3.7 | B |
| alifáticos | 1-3.5 | C |

Con la finalidad de hacer una cuantificación de los tres monómeros presentes en la macromolécula, se midió la integral en la primera región mencionada, la cual corresponde a los 5 protones aromáticos del Estireno (integral A).

La integral B comprende únicamente los 3 protones del grupo metoxilo perteneciente al MMA.

El último grupo de protones (que forman la integral C), son los otros 5 protones del Metacrilato, los 2 protones del Anhídrido y los 3 protones alifáticos del Estireno.

De acuerdo a ésto, podemos establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} 1H_{ST} &= A/5 \\ 1H_{MMA} &= B/3 \\ 1H_{AM} &= [C - \{ (3/5)A + (5/3)B \}] / 2 \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema anterior tenemos el número de unidades de integración que cada monómero aporta en el espectro; expresando porcentualmente estas magnitudes, obtenemos la relación molar que buscamos.

Una alternativa más es el uso de la RMN de C^{13} para el análisis estructural del polímero en cuestión, ya que podemos conocer la distribución en la secuencia de los monómeros.

Esta distribución puede detectarse gracias a los diferentes desplazamientos que experimenta el carbono aromático del Estireno al cual se encuentra unida la cadena polimérica (el carbono cuaternario).

Existe un estudio que contempla este aspecto,³⁴ el cual emplea 3 polímeros estándar con una relación ST:AM de 3:1, 2:1 y 1:1.

Dichos estándares son compuestos de bajo peso molecular en el intervalo de 1800-2000 g/mol y son producidos por ARCO Chemical Co.

Como en este caso tenemos un material que, además de estar compuesto de Estireno y Anhídrido Maléico, involucra Metil Metacrilato de Metilo, se hace necesario encontrar las señales que aparecen en resonancia de C^{13} para este monómero.

Dicha información se encuentra reportada en la literatura³⁵ y algunas de las señales del Metacrilato se pueden traslapar con las de los otros dos monómeros que conforman la cadena polimérica.

Las posibles señales observables para dicho sistema son:³⁴

- 1) Dos señales (una en 171 y otra en 173 ppm) que corresponden a los carbonos carbonílicos de las unidades de AM.
- 2) Para el carbono tetrasustituido del ST, hay dos señales ensanchadas (137-140 y 141-144 ppm), las cuales se dividen cada una en dos componentes según las siguientes triadas de monómeros: MSM 137 ppm; SSM 138 ppm; MSS 142 ppm; SSS 144 ppm.
- 3) Señal ancha y pronunciada que se centra a 128 ppm, la cual corresponde a los carbonos aromáticos restantes del ST.

- 4) Absorción de metilenos a 51.6 ppm.
- 5) Absorción de metinos a alrededor de 42 ppm.
- 6) Dos señales centradas a 179 ppm y con 10 Hz de separación entre sí, pertenecientes al carbonilo del MMA.
- 7) Señal de metileno MMA a 55 ppm.
- 8) La señal del metoxilo aparece a 51 ppm.
- 9) Resonancia del carbono tetrasustituido MMA a 45 ppm.
- 10) Dos picos del metilo de MMA centrados en 18 ppm.

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 5)

- Análisis Elemental: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, TABLA 15)

Corroboración de la composición porcentual en peso de los comonomeros. El porcentaje teórico de elementos para una proporción promedio de 68:25:7 de ST:AM:MMA es:

79.229% C
6.302% H
14.485% O

- TGA: Conocer la temperatura de descomposición del material y verificar si hay pérdida de masa durante el calentamiento.

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMA 7)

- DSC: Determinación de la Temperatura de transición vítrea.

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMA 8)

F. INSERCIÓN DE ANILINA AL TERPOLIMERO ST-AM-MMA. OBTENCIÓN DEL ACIDO MALEANILICO.

Es posible insertar grupos nucleofílicos a la cadena polimérica en cuestión debido a la facilidad que presenta el Anhídrido Maléico para reaccionar con compuestos tales como el agua, los alcoholes o las aminas.^{9,25}

De hecho, la reacción más común de los anhídridos es el rompimiento de ligadura mediante un mecanismo denominado *Sustitución Nucleofílica del grupo Acilo*. Este tipo de reacción puede darse en condiciones básicas, neutras y ácidas.

En este caso, la reacción se realizó en un medio neutro formado por el terpolimero industrial ST-AM-MMA, Anilina como agente nucleofílico, THF como disolvente, calentamiento y condiciones anhidras constantes.

En el material bibliográfico consultado se contempla la *síntesis del Acido N-fenilmaleanílico* a partir de la Anilina y el Anhídrido Maléico.³⁵

La síntesis de dicho compuesto fué tomada de una patente norteamericana (U.S. 2,444,536) y consiste en mantener a reflujo durante una hora una mezcla equimolar de Anhídrido Maléico y Anilina disueltos en éter anhidro.

El rendimiento es prácticamente de un 100%.³⁷

Por lo que se reporta en la literatura, el mecanismo de reacción que tenemos en las condiciones trabajadas es: (Ver Esquema 3).

Para la caracterización de dicho producto, se emplearon las técnicas siguientes:

- Infrarrojo:²⁴ (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 3)

Estireno (ver copolímero ST-4VP)

Metil Metacrilato (ver copolímero ST-AM-MMA)

Amida banda alargamiento-acortamiento C=O 1786-1626 cm^{-1}
 banda alargamiento-acortamiento N-H 3570-3125 cm^{-1}
 por ser amida secundaria es absorción en $\approx 3430 \text{ cm}^{-1}$
 y si hay puentes de hidrógeno está entre los 3320-
 3140 cm^{-1}
 banda a 1380 cm^{-1}

Acido Carboxílico banda C=O alifático saturado de alargamiento
 -acortamiento a 1725-1700 cm^{-1}
 bandas de vibración alargamiento-acortamiento
 del grupo O-H a 2700-2500 cm^{-1} y 1610-1550 cm^{-1}

- RMN: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 4)

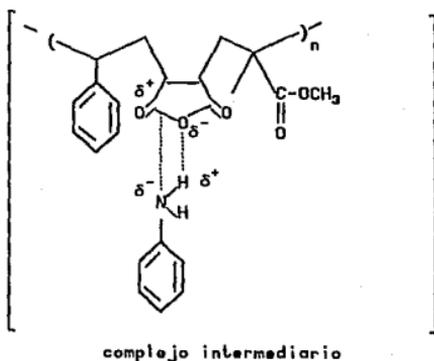
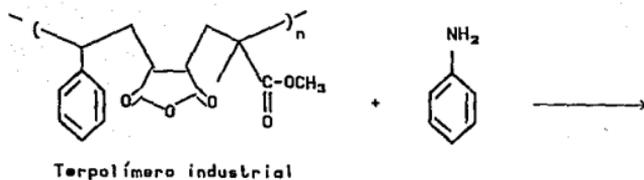
| Tipo de protones | Desplazamiento (en ppm) | Integral |
|------------------|-------------------------|----------|
| aromáticos | 6-8 | A |
| alifáticos | 1-3.3 | B |
| amina secundaria | ≈ 3.25 | C |

En base al espectro de resonancia y tomando en cuenta las regiones en las que se dividió éste es factible hacer la cuantificación de la reacción en la que se insertó Anilina al copolímero.

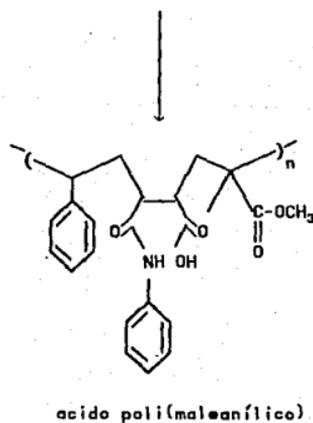
Para lograr lo anterior se cuenta el número de unidades para las que integran los protones aromáticos del Estireno y los protones aromáticos de la Anilina; los cuales pertenecen a la región de campo bajo y se denominan como la Integral A.

El protón unido directamente al N de la anilina da una señal individual y se denota por la Integral C.

El resto de los protones (con excepción del protón del ácido) fueron asignados a la región de campo más alto. Es decir, tenemos en este grupo 3H de Estireno, 2H de Anhídrido Maléico y 8H de Metil Metacrilato de Metilo.



Esquema 3



El sistema de ecuaciones correspondiente se plantea a continuación:

$$\begin{aligned} 1HAM &= C \\ 1HST &= (A-5C)/5 = D \\ 1HMMA &= [B - \{ 3D + 2C \}] / 8 \end{aligned}$$

De lo anterior, podemos sacar la relación porcentual y conocer el rendimiento de la reacción trabajada.

- Análisis Elemental: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, TABLA 15)

Si la reacción de inserción de Anilina es completa, con una proporción porcentual en peso de 68:25:7 de ST:AM:MMA debemos esperar las cifras siguientes:

78.852% C
6.535% H
2.884% N
11.699% O

- DSC. (VER CAPITULO DE RESULTADOS, DISCUSION DEL TERMOGRAMA)

- TGA: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMA 7)

El estudio en TGA es importante para saber si un compuesto puede perder masa (por ejemplo por deshidratación, descarboxilación, etc.) o si puede descomponerse totalmente al ser calentado hasta una temperatura dada.

Se utiliza normalmente para definir un intervalo de temperaturas al cual debe trabajarse en un estudio en DSC (si se hace necesario), o bien en una extrusora.

El material en cuestión es susceptible de deshidratarse, por lo tanto, mediante el estudio de TGA se determina la temperatura de pérdida de agua, así como la temperatura de descomposición total.

G. REACCION DE IMIDACION.

La conversión de un Acido poliámico a una *Poli(imida)* es denominada *imidización* (dehidrociclización); comprende la evolución intramolecular de agua del Acido poliámico para formar un anillo cíclico de Imida.⁵ Este proceso es muy lento a temperatura ambiente.

Se ha reportado la síntesis de la *N-fenilmaleimida* a partir del Acido *N-fenilmaleanílico*, la cual es análoga a la trabajada en este caso aunque no formando parte de un polímero.^{36,37}

Según la síntesis, se prepara una suspensión empleando anhídrido acético como disolvente, acetato de sodio, y el Acido Maleanílico que se

requiera. Se mantiene en agitación y calentamiento durante unos 30 minutos, se deja enfriar y el producto se obtiene con una precipitación con agua helada. Después éste se lava con agua y finalmente con éter de petróleo. El rendimiento es entre 75 y 80%.

Para formar una Poli(imida) se pueden tomar dos rutas:⁹

- 1) Efectuar una *imidización térmica*, que consiste en calentar el Acido poliámico en cuestión con un incremento gradual en la temperatura. Con tratamiento a altas temperaturas debe trabajarse al vacío o en un medio inerte. Es esencialmente lo que se hizo con el estudio en TGA. Se han efectuado estudios cinéticos³⁸ respecto a este tipo de reacción, trabajando con derivados de sales cuaternarias de amonio y ésteres obtenidos a partir del Acido poliámico. De dichos estudios se ha visto que la reacción se ve favorecida si se parte de un éster,³⁹ y desfavorecida cuando se obtiene la imida a partir de la sal cuaternaria de amonio respecto a lo observado a partir del Acido poliámico correspondiente.
- 2) Mediante una *imidización química*, en la que se somete la materia prima (como película o polvo) a la acción de un agente deshidratante.

Para este propósito se utilizan comúnmente anhídridos de bajo peso molecular, como lo son el acético, propiónico, valérico, etc; o bien una mezcla de anhídridos alifático y aromático. También se pueden emplear cetenos y dimetilcetenos.

Además, en la imidización química se emplean las aminas terciarias como catalizadores. Ejemplo de ello es la utilización de piridina, 4-metilpiridina, 3,4-lutidina e isoquinolina en la misma proporción molar que el agente deshidratante.

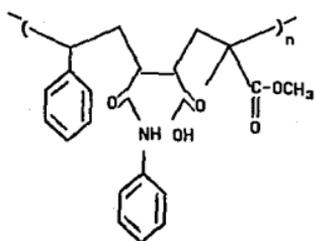
Las aminas que presentan una menor reactividad son la 2-etilpiridina, 2-metilpiridina, 2,4-lutidina, y trietilamina, por lo que se les emplea en mayor cantidad. La trimetilamina y trietilendiamina son más reactivas y se requieren en proporciones menores. Si el agua que se forma no es eliminada del medio de reacción, tendremos problemas de reversibilidad.

En el caso de tener un ácido poliámico en estado sólido, es conveniente manejarlo como fibra, polvo o como película de un espesor no mayor de 200µ.

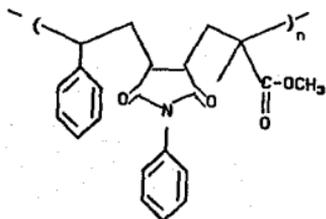
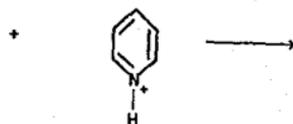
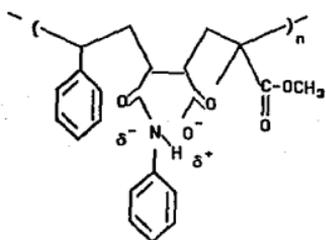
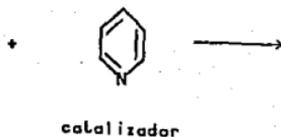
En el caso de la formación de la Poli(imida), obtenida a partir del Acido polimaleánico, se empleó anhídrido acético como agente deshidratante, catalizando con piridina (ambos en una proporción equimolar respecto al grupo intermediario). El esquema para la reacción es entonces: (Ver Esquema 4).

Otra posibilidad para sintetizar esta poliimida⁴⁰ consiste en efectuar una copolimerización entre Estireno y la Maleimida.

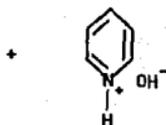
Se ha visto que la copolimerización origina productos que tienen una composición molar aproximada de 1:1 en un intervalo amplio de composiciones.



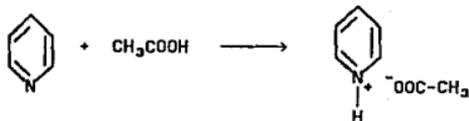
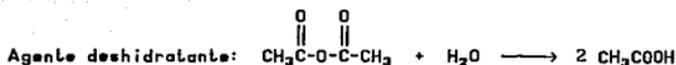
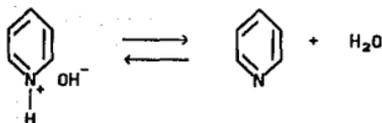
ácido poli(maleoanflico)



poli(maleimida)



Esquema 4



Esquema 4

Sin embargo, a pesar de que las Maleimidas y el Anhídrido Maléico son similares en su estructura, muestran diferencias marcadas en las reacciones de homopolimerización.

La copolimerización del Estireno con la *N*-fenilmaleimida se efectuó a 60°C en Tolueno, utilizando Peróxido de Benzilo (BPO) como iniciador de radicales libres, en una ampollita de vidrio. Para separar el producto se realizó una precipitación, filtración y varios lavados con tolueno y éter de petróleo hirviente. Se hace el secado del material producido a presión reducida a 50°C por 72 horas.

Las constantes de velocidad relativa para la presente reacción:

| | |
|--------------------------|----------------|
| <i>N</i> -fenilmaleimida | $r_M = 0.0900$ |
| Estireno | $r_S = 0.0048$ |

Por lo que respecta a la caracterización del producto final, se emplearon los siguientes métodos:

- Infrarrojo: ^{24,38} (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 2)

Imida banda $\text{C}=\text{O}$ cíclico de 5 miembros a ≈ 1770 y 1700 cm^{-1} ,
1380 cm^{-1}

Estireno bandas características (ver espectro de copolímero ST-AM-MMA)

Metil Metacrilato de Metilo bandas características (ver espectro ST-AM-MMA)

- RMN: (VER CAPITULO DE RESULTADOS, ESPECTRO 4)

| Tipo de protones | Desplazamiento (ppm) | Integral |
|------------------|----------------------|----------|
| aromáticos | 5 a 8.3 | A |
| alifáticos | 1 a 3.8 | B |

En este caso, la región aromática está formada por los protones aromáticos del Estireno y los del anillo aromático de la anilina.

En la región alifática tenemos 3H de Estireno, 2H de AM, 8H de Metil Metacrilato de Metilo.

Esta información es insuficiente para poder efectuar la cuantificación de comónómeros del espectro, ya que tenemos 3 incógnitas y solamente dos ecuaciones.

- Análisis Elemental: (RESULTADOS, TABLA 15)

Tomando en cuenta una relación en peso ST:AM:MMA de 68:25:7, se espera que el porcentaje de los elementos que forman la Poli(imida) sea de:

81.912% C
6.360% H
2.996% N
8.730% O

- TGA: Para poder conocer el intervalo de temperatura aplicable en la determinación de Tg por medio de DSC.

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMA 7)

- DSC: Como regla general las poli(imidas) tienen una temperatura de reblandecimiento mayor a 200°C y puntos de fusión mayores de 400°C.

(VER CAPITULO DE RESULTADOS, TERMOGRAMA 9)

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

A. COPOLIMERIZACION EN EMULSION DEL ESTIRENO Y LA 4-VINILPIRIDINA

Se llevó a cabo la polimerización del Estireno y la 4-vinilpiridina en cinco proporciones molares distintas.

El método empleado en la síntesis de dichos materiales poliméricos está basado en los reportes de la literatura²³, aunque se hicieron pequeños cambios en cuanto a reactivos empleados: en el caso del agente de transferencia se utilizó n-butilmercaptano en vez de n-dodecilmercaptano; persulfato de amonio de lugar del análogo de sodio.

Antes de efectuar la polimerización, es necesario eliminar el inhibidor contenido en cada uno de nuestros monómeros. Para ello, se efectuó una destilación a presión reducida (evitando así una homopolimerización por efecto térmico en ausencia de inhibidor).

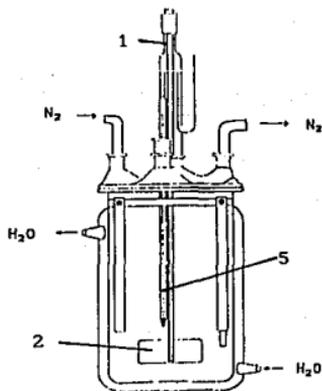
Es recomendable adicionar un poco de 1,3 dinitrobenzeno al monómero que se va a destilar para asegurar que no polimerice durante la destilación.

También es importante contar con un buen sistema refrigerante para que no haya fuga de vapores de monómero a la bomba de vacío, además de que no se deben inhalar debido a que son muy tóxicos.⁴¹

La síntesis del polímero se efectúa en un reactor como el que se muestra a continuación:

REACTOR DE POLIMERIZACION

- 1) Agitador mecánico
- 2) Propela
- 3) Entrada y salida de N₂
- 4) Entrada y salida al termostato
- 5) Termómetro



- 1-. Conectar las mangueras del termostato al reactor y hacer circular agua a temperatura ambiente.
- 2-. Adicionar los componentes de la reacción según las cantidades indicadas en la Tabla 5.

| MUESTRA | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---------|------|------|------|------|
| % MOL DE 4VP | 04 | 08 | 12 | 20 | 40 |
| H ₂ O DESTILADA Y DESIONIZADA | 30 ml | | | | |
| LAURIL SULFATO DE SODIO (LSS) | 0.64 g | | | | |
| n-BUTIL MERCAPTANO | 0.01 ml | | | | |
| ESTIRENO (LIBRE DE INHIBIDOR) | 10 g | | | | |
| 4VP (ml) (LIBRE DE INHIBIDOR) | 0.33 | 0.65 | 1.00 | 1.70 | 3.30 |

Tabla 5. Cantidades de compuesto utilizadas en la polimerización en emulsión de los copolímeros de ST-4VP.

- 3-. Accionar el agitador mecánico para homogeneizar el sistema de reacción y formar la emulsión.
- 4-. Burbujear N₂ durante todo el proceso, para evitar la presencia de O₂ en la polimerización.
- 5-. Agregar 0.04g de persulfato de amonio y 0.033g de bisulfito de sodio para iniciar la reacción.
- 6-. La temperatura comienza a incrementarse rápidamente. Por medio de un termostato mantener temperatura constante a 50°C.
- 7-. Se deja la reacción en estas condiciones durante 24 horas.
- 8-. Una vez cubierto el tiempo de reacción necesario se desmonta el reactor; se trasvasa la mezcla de reacción a un vaso de precipitados y se adiciona acetona en exceso para la precipitación del polímero.

** La recuperación de producto llevada a cabo de esta manera es válida para todos los copolímeros trabajados con excepción de la muestra que contiene 40% 4VP. Para dicha muestra, fué necesario adicionar THF y formar una solución homogénea debido a que el polímero se disuelve. Para eliminar el H₂O del sistema, se adicionó MgSO₄ anhidro y la solución en cuestión se mantuvo en agitación constante durante 15 minutos. Se hace una filtración al vacío con un embudo Büchner para retener la sal inorgánica (empleando papel Whatmann del #1). El THF es separado por evaporación en rotavapor y el material se precipita por adición de H₂O destilada.

Una vez completa la precipitación, el polímero se licúa utilizando una licuadora Waring a prueba de explosiones a 3450 rpm durante unos 15 segundos; se filtra y lava el compuesto con más H₂O con el fin de eliminar los residuos de sales y tensoactivo presentes en el medio de reacción. Se seca en la estufa por 24 horas a 60°C.

- 9-. Se filtra en embudo de vidrio sinterizado el producto lavándose con metanol de modo de que quede coagulado y pueda manejarse fácilmente.
- 10-. Se lleva a cabo la pulverización del producto por licuefacción y se elimina el metanol secándolo en una estufa de vacío a unos 60°C durante 24 horas.

Caracterización:

- IR: Los espectros se trabajaron en película empleando CHCl_3 como disolvente.
- RMN: Se utilizó CDCl_3 en la obtención de estos espectros, desde 0 a 10 ppm.
- DSC: La velocidad de calentamiento fué de 10°C/min con el panel abierto y atmósfera de N_2 . Se hicieron dos corridas en cada caso, desde temperatura ambiente hasta 130°C, exceptuando el copolímero de 40% de 4VP que se trabajó hasta 150°C.

B. CUATERNIZACION DEL COPOLIMERO ST-4VP CON BROMOPROPIONATO DE ETILO

Dicha reacción fué trabajada solamente para las tres primeras muestras de copolímero que se sintetizaron, es decir, las de menor proporción de 4VP.

- 1-. En un matraz redondo de 200 ml provisto de dos bocas, se pesan 2g del copolímero y se adiciona cloroformo grado técnico como se muestra en la Tabla 6.

| MUESTRA | 6 | 7 | 8 |
|----------------------|----|----|-----|
| % MOL DE 4VP | 04 | 08 | 12 |
| CHCl_3 (ml) | 50 | 70 | 130 |

Tabla 6. Cantidad de disolvente empleado en la reacción de cuaternización de copolímeros ST-4VP con bromo propionato de etilo (BPE).

- 2-. Mantener la mezcla en agitación con calentamiento hasta que el polímero quede disuelto.
- 3-. Adicionar 2 ml de bromopropionato de etilo (Aldrich) y dejar el sistema de reacción a reflujo durante 72 horas.

* El equipo empleado en la caracterización de todos los compuestos estudiados, se encuentra especificado al final del presente capítulo.

- 4-. Evaporar en rotavapor aproximadamente un 80% de disolvente y después adicionar hexano en exceso para precipitar el producto.
 - 5-. Filtrar el sólido al vacío utilizando un embudo de vidrio sinterizado y secar en la estufa de vacío durante 24 horas a 60°C.
- IR: Se trabajaron en forma de películas, con CHCl_3 como disolvente.

C. FORMACION DE LA CARBOXIBETAINA

- 1-. Pesar 2g de compuesto cuaternizado y disolverlo en THF empleando el volumen indicado en la Tabla 7, mantener el sistema en calentamiento y y agitación constantes.
- 2-. Adicionar solución acuosa de NaOH 1M (Tabla 7) y dejar la reacción a reflujo (unos 60°C) por 48 horas.
- 3-. Evaporar el THF en un rotavapor. Adicionar MeOH para la precipitación del polímero. Fragmentarlo en una licuadora, filtrar y lavarlo con más MeOH.
- 4-. Dejarlo secar en la forma usual.

| MUESTRA | 9 | 10 | 11 |
|--------------|-----|-----|-----|
| % MOL DE 4VP | 04 | 08 | 12 |
| THF (ml) | 60 | 100 | 170 |
| NaOH 1M (ml) | 1.7 | 3.5 | 4.0 |

Tabla 7. Cantidad de disolvente y reactivo utilizados en la formación de los derivados carboxibetainicos para copolímeros de ST-4VP.

-IR: Los espectros se obtuvieron formando pastillas de KBr en el caso de las carboxibetainas de 12% y 8%, la de 4% se trabajó en película con CHCl_3 .

- TGA: Se mantuvo una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N_2 , desde temperatura ambiente hasta 400°C.

En el caso de las carboxibetainas, se efectuó además un estudio en TGA con la velocidad de calentamiento mencionada anteriormente, pero hasta una temperatura de 1000 °C, utilizando atmósfera de O_2 después de los 500°C.

- DSC: Las mismas condiciones que TGA, sólo que la temperatura máxima de calentamiento fué de 300°C.

TERPOLIMERO DE ESTIRENO-ANHIDRIDO MALEICO- METIL METACRILATO

D. LA CARACTERIZACION

La muestra industrial viene en forma de *perlas*, pero en algunos casos se utilizó en forma de *polvo* para su caracterización. Este polvo se forma disolviendo las perlas en THF, se hace la precipitación del polímero con hexano, puede coagularse de MeOH o EtOH y se filtra al vacío para dejarlo secar en una estufa con vacío como mínimo 24 horas.

- IR: El espectro se obtuvo a partir de una película del material obtenida con CHCl_3 como disolvente, tanto de la muestra en forma de perla como del polvo.

- RMN: Se trabajó en un intervalo de 0 a 10 ppm, con CDCl_3 como disolvente, para las perlas y el polvo.

- RMN- C^{13} : Se efectuó el corrimiento del espectro de 0-220 ppm con una frecuencia de absorción protónica de 200 MHz y de C^{13} de 50 MHz. Sólo se trabajó con la muestra en polvo disuelta en DMSO deuterado.

- TGA: Se utilizó atmósfera de N_2 y un calentamiento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente a 400°C . Solamente la muestra pulverizada.

- DSC: Las mismas condiciones que en TGA, pero trabajando hasta la temperatura aproximada de 200°C . Muestra pulverizada.

E. SINTESIS DEL ACIDO MALEANILICO

Se requiere de Anilina destilada a presión reducida.

- 1-. Calentar 50 ml de THF anhidro y adicionar 2g de copolímero de Estireno-Anhidrido maléico (pellets) para disolverlo.
- 2-. Adicionar 2 ml de Anilina destilada y mantener el medio provisto de una trampa de humedad.
- 3-. Incrementar la temperatura de reacción hasta reflujo y dejar la reacción así durante 2 días.
- 4-. Eliminar el disolvente (un 80%) y precipitar el polímero por adición de hexano (se requieren cantidades mínimas).
- 5-. Filtrar y secarlo en la estufa de vacío.

- IR: El espectro se obtuvo en pastilla de KBr.

- RMN: Se trabajó empleando DMSO deuterado como disolvente.
- TGA: Se realizó en atmósfera de N_2 y velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$, en un intervalo de temperaturas entre 25 y $400^\circ C$.
- DSC: Las mismas condiciones que en TGA, pero hasta una temperatura máxima de $120^\circ C$.

F. REACCION DE IMIDACION

- 1-. Poner a reaccionar $1g$ de Acido Maleanílico, $0.6 ml$ de anhídrido acético (grado reactivo) y $0.5 ml$ de piridina (Aldrich) en $40 ml$ de THF.
 - 2-. Dejar refluendo el sistema a $60^\circ C$ por 24 horas.
 - 3-. La purificación del producto es similar a la del Acido Maleanílico.
- IR: Se trabajó en película de $CHCl_3$.
 - RMN: El disolvente utilizado fué $CDCl_3$ en un intervalo de 0 a $10 ppm$ (en unidades δ).
 - TGA: Velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ en atmósfera de N_2 entre los 25 y $400^\circ C$.
 - DSC: Condiciones similares a las de TGA, pero temperatura máxima de calentamiento hasta $330^\circ C$.

Especificaciones del equipo empleado en la caracterización:

El equipo utilizado para la caracterización por Infrarrojo de todos los compuestos consiste en dos *Espectrofotómetros*: Un *Modelo 399B* y otro *Modelo 1320 Perkin-Elmer* (ambos de tipo dispersivo).

Todas las muestras fueron analizadas en un *Espectrofotómetro RMN Varian EN390* con una frecuencia de $90 MHz$.

Para el Terpolímero Industrial se empleó además un *Espectrofotómetro de RMN C^{13} Gemini 200*.

En el caso de la técnica de DSC, se empleó un *Calorímetro Diferencial de Barrido 910, celda DSC estándar, pánels de Aluminio* (con una temperatura máxima de $600^\circ C$), velocidad máxima de calentamiento de $20^\circ C/min$, y una consola *Modelo 9900 Du Pont*.

Para todas las muestras analizadas en TGA, se empleó un equipo termo-analizador *Du Pont Modelo 2000 con celda adaptable a diferentes módulos* (DSC, DTA y termobalanza).

En el caso de las carboxibetainas, se efectuó además un estudio en un *Analizador Termogravimétrico modelo 951 de Du Pont*.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

A. COPOLIMEROS ESTIRENO-4 VINIL PIRIDINA, SUS DERIVADOS CUATERNIZADOS Y CARBOXIBETAÍNICOS

RESULTADOS ANALITICOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA IR:

Las bandas de absorción al Infrarrojo que presentan los copolímeros de ST-4VP, el intermediario éster y la carboxibetaina respectivos, se señalan en el ESPECTRO 1, representadas por la muestra de 12% mol de 4VP y sus derivados.

Las bandas características son las siguientes:

Copolímeros ST-4VP:

| | |
|----------|---|
| Estireno | bandas de deformación C-H en 700 y 750 cm^{-1} bandas C=C vibración longitudinal de aromático en 1600, 1580, 1500 y 1450 cm^{-1} |
| Piridina | banda de deformación C-H con 2 átomos de H adyacentes en anillo aromático en 750 y 820 cm^{-1} banda C=N vibración longitudinal entre 1690-1640 cm^{-1} y en 1550, 1410 cm^{-1} |

Derivados de Cuaternización:

| | |
|----------|---|
| Piridina | C=N banda de vibración longitudinal alrededor de 1640 cm^{-1} * |
| Ester | C=O banda de vibración longitudinal asimétrica de un éster acíclico saturado a 1750 cm^{-1} banda de vibración longitudinal simétrico de C=O en $\approx 1390 \text{ cm}^{-1}$ banda C-O-C vibración longitudinal a $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ |

Derivados Carboxibetaínicos:

| | |
|-------------|---|
| Carboxilato | no banda C=O de éster en 1750 cm^{-1} , sino desplazamiento y ensanchamiento de la banda de ésta vibración a $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ incremento en absorción de la banda de vibración longitudinal simétrica C=O a 1390 cm^{-1} desaparece banda C-O-C vibración asimétrica a $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ |
|-------------|---|

* desaparecen las bandas a 1550 y 1410 cm^{-1} por la cuaternización

Comparando los espectros entre el copolímero de ST-4VP y el producto derivado de la cuaternización, vemos que aparece una banda en la región de absorción de los grupos carbonilo, que hace pensar en una reacción de funcionalización piridinica positiva.

Esta banda está desplazada a una longitud de onda mayor en el espectro del producto que resulta al someter nuestro intermediario a una reacción en presencia de una base (en condiciones hidrolíticas), la cual corresponde a la absorción del carboxilato perteneciente al derivado carboxibetaínico. Asimismo, se tiene la presencia debida a la tensión simétrica del grupo carboxilato a 1400 cm^{-1} .

Por otro lado, se observó que la vibración longitudinal C-H piridinico absorbe a 820 y 750 cm^{-1} , mientras que en el Estireno la vibración se da en 750 y 700 cm^{-1} .

Lo anterior condujo a que se compararan entre si los espectros que pertenecen a los copolímeros sintetizados en emulsión, con el fin de poder evidenciar los cambios en la abundancia respectiva de los comonomeros para cada muestra. Estas observaciones indican que la magnitud de las bandas a 700 y 820 cm^{-1} varían proporcionalmente con el contenido de Estireno y 4-Vinilpiridina respectivamente, por lo que resulta factible hacer un análisis cuantitativo para determinar la proporción molar de 4VP contenida en cada una de las muestras sintetizadas; sin embargo, se comprobó experimentalmente que la relación de absorción entre las bandas de 700 y 820 cm^{-1} depende también del grosor de la película manejada, lo cual representa una limitante importante en el estudio cuantitativo que se pretende realizar.

Debido a las características de la muestra, no es posible hacer la cuantificación con el empleo de pastillas de KBr o solución.

CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA:

Otra posibilidad que se contempló en la cuantificación monomérica de estos materiales consistió en hacer un estudio de Espectroscopia Ultravioleta, por lo que se determinó previamente la longitud de onda de absorción máxima de los compuestos siguientes:

Poliestireno: 261.5 nm ; Poli-4VP: 256.5 nm ; CO-ST-4VP 12%: 259.1 nm ; Mezcla física de PST+P4VP: 258.3 nm .

Los datos anteriores se obtuvieron solubilizando las muestras en cloroformo y corriendo el espectro entre los 900 y 190 nm .

La cuantificación de la 4VP o del ST en las muestras de los copolímeros sintetizados no se puede realizar directamente, ya que no podemos diferenciar las absorciones máximas características de cada monómero debido a que se encuentran muy cercanas entre sí.

En este caso, tendríamos que obtener la segunda derivada del espectro para tratar de diferenciar cada pico característico.

Por otro lado, la absorción máxima del grupo piridinico se desplaza a una longitud de onda mayor cuando éste se cuaternizó con el bromopropilo-

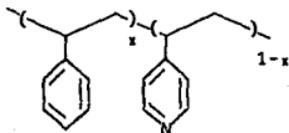
nato de etilo (268.2 nm) y se espera un mayor desplazamiento con la formación de la carboxibetaina. Pero esta alternativa resulta ser poco práctica, ya que el estudio sólo sería válido en el caso de que se conociera con precisión la proporción molar de los comonomeros en el polímero y, por otra parte, que las reacciones tanto de cuaternización como de hidrólisis se lleven a cabo en un 100%, ya que de otra manera no sería factible la cuantificación.

Se verá más adelante que la cuantificación se realizó con el empleo de otras técnicas analíticas.

RESULTADOS ANALITICOS Y CUANTIFICACION POR ANALISIS ELEMENTAL:

Los resultados experimentales correspondientes al Análisis Elemental de las muestras sintetizadas se encuentran en la TABLA 8. La determinación de los resultados aquí tabulados se hizo por duplicado, así que sólo se muestran las cifras promedio. La diferencia entre las cifras promediadas oscila entre 0.01 unidades como mínimo y 0.10 unidades como máximo.

De estos resultados, se hizo el cálculo del %VP presente en las muestras 1 a 5. VER TABLA 9. Dicho cálculo se obtuvo mediante una ecuación cuya deducción es la siguiente:



Estireno C_8H_8

Peso molecular: 104 g/mol

4-vinilpiridina

Peso molecular: 105 g/mol

El peso molecular promedio es:

$$\bar{M} = 104x + 105(1-x)$$

Los porcentajes de los elementos son entonces:

$$\% C = [96x + 84(1-x)]/\bar{M}$$

$$\% H = [8x + 7(1-x)]/\bar{M}$$

$$\% N = [14(1-x)]/\bar{M}$$

$$a = \% C / \% N$$

$$x = [14a - 84]/[14a + 12]$$

| TIPO DE REACCION | Muestra | % C | % H | % N | % O |
|---|---------|--------------------------------------|------|------|------|
| Copolimerización en emulsión del Estireno y la 4-vinil piridina | 1 | 91.60 | 7.84 | 0.57 | -- |
| | 2 | 91.41 | 7.79 | 0.81 | -- |
| | 3 | 90.83 | 7.82 | 1.31 | -- |
| | 4 | 89.38 | 7.53 | 2.10 | -- |
| | 5 | 87.32 | 7.13 | 5.55 | -- |
| Cuaternización con bromopropionato de etilo | 6 | No fueron sometidas a cuantificación | | | |
| | 7 | | | | |
| | 8 | | | | |
| Formación de carboxibetaina | 9 | 91.08 | 7.53 | 0.40 | 0.99 |
| | 10 | 89.07 | 7.67 | 0.55 | 2.71 |
| | 11 | 90.25 | 7.70 | 1.15 | 0.90 |

Tabla 8. Porcentaje experimental de elementos que componen los copolímeros ST-4VP y los derivados correspondientes.

| teórico | % mol de 4VP | | Tg (°C) |
|---------|--------------|-------|---------|
| | experimental | | |
| | RMN-H | AE | |
| 04 | 5.49 | 4.24 | 100.73 |
| 08 | 8.71 | 6.03 | 104.74 |
| 12 | 12.68 | 9.77 | 110.16 |
| 20 | 15.28 | 15.79 | 112.07 |
| 40 | 44.30 | 41.33 | 119.46 |

Tabla 9. Porcentajes teóricos y experimentales de 4VP y temperatura de transición Tg para los copolímeros de ST-4VP.

En base a dichos valores, podemos observar que el porcentaje de 4VP que hay en las muestras 2, 3 y 4, resulta ser menor al teórico o esperado; para las muestras 1 y 5 el porcentaje es mayor.

Lo anterior nos lleva a pensar que cinéticamente se tienen dos posibilidades durante la polimerización:

- 1) La reactividad de la 4VP frente al ST es menor. En el caso de las Muestras 1 y 5 no es válido dicho argumento porque a pesar de no completarse la reacción, la 4VP pudo reaccionar más rápido; que se refleja en que estas muestras hayan tenido un porcentaje mayor de 4VP que el esperado.
- 2) La 4VP es más reactiva que el Estireno. En el caso de las muestras 2 a 4 (que presentan un porcentaje de 4VP menor al teórico) dicha observación no puede ser válida experimentalmente.

En el Capítulo Antecedentes se encuentran tabulados los valores para las constantes de velocidad relativa de la copolimerización entre ST y 4VP (VER TABLA 1).

Si procedemos a calcular el porcentaje de elementos en base a dichos parámetros, podemos estimar de manera aproximada cual de los comonomeros involucrados presenta mayor tendencia a reaccionar.

Los cálculos están basados en la ecuación siguiente:¹⁹

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_2[M_2] + [M_1])[M_2]}{(r_1[M_2] + [M_2])[M_1]} = A$$

donde $[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones molares esperadas para los comonomeros 1 y 2 respectivamente

$$X_{ST} = 1 / (1 + A)$$

$$X_{4VP} = A / (1 + A)$$

$$\text{Fracción molar de ST: } 100X_{ST}$$

$$\text{Fracción molar de 4VP: } 100X_{4VP}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la TABLA 10. Según estas cifras, las constantes de velocidad que dan valores más aproximados a los que se tienen experimentalmente son los que se derivan al considerar $r_1=0.90$ y $r_2=0.80$. Por tanto, podemos decir que en las condiciones trabajadas es el ST quien presenta mayor reactividad.

En lo que a carboxibetainas se refiere, existen también diferencias entre los porcentajes teóricos y los experimentales. VER TABLAS 8 y 11.

Esto es de esperarse si consideramos que el contenido inicial de 4VP en cada caso difiere del esperado.

| constante de vel. relativa | Muestra | %4VP | |
|----------------------------|--------------|-------|-------|
| $r_1 = 0.90$ | 1 | 4.37 | |
| | 2 | 8.61 | |
| | 3 | 12.73 | |
| | $r_2 = 0.80$ | 4 | 20.69 |
| | | 5 | 39.48 |
| $r_1 = 0.54$ | 1 | 6.87 | |
| | 2 | 12.83 | |
| | 3 | 18.09 | |
| | $r_2 = 0.70$ | 4 | 27.10 |
| | | 5 | 44.76 |
| $r_1 = 0.62$ | 1 | 6.04 | |
| | 2 | 11.39 | |
| | 3 | 16.18 | |
| | $r_2 = 0.52$ | 4 | 24.51 |
| | | 5 | 41.10 |

Tabla 10. Porcentaje en mol de 4VP según las constantes de velocidad relativa que se reportan

Como ya conocemos el %4VP según el AE (TABLA 9), se procede a calcular, en base a dicha proporción, el % de elementos que deben tenerse para las carboxibetainas suponiendo que la reacción en cada caso fuera completa. VER TABLA 11.

El % de N y el % de O experimentales siguen siendo menores a los porcentajes esperados (VER TABLAS 8 Y 11), lo cual evidencian que las reacciones no se dieron en un 100%. Sin embargo, de dichas comparaciones se deriva algo muy relevante: el % de O experimental de la muestra 10 es mucho mayor a cualquiera de los porcentajes esperados correspondientes (corregidos o no corregidos por AE). Este fenómeno tiene una explicación que se contempla en la sección de TGA.

| porcentaje | Muestra | % C | % H | % N | % O |
|--------------------------|---------|-------|------|------|------|
| teórico o esperado | 9 | 90.69 | 7.59 | 0.52 | 1.20 |
| | 10 | 89.15 | 7.50 | 1.02 | 2.52 |
| | 11 | 87.69 | 7.41 | 1.49 | 3.41 |
| de acuerdo a AE | 9 | 90.59 | 7.59 | 0.55 | 1.26 |
| | 10 | 89.89 | 7.55 | 0.78 | 1.78 |
| | 11 | 88.49 | 7.46 | 1.23 | 2.81 |

Tabla 11. Porcentaje de elementos calculado para las carboxibetainas, basado en el %4VP teórico y el contenido en la materia prima según AE

En base a los datos comparados anteriormente, se determinó el *porcentaje global* de reacción para obtener la carboxibetaina a partir del copolímero ST-4VP sin funcionalizar correspondiente. El rendimiento para obtener el intermediario éster no se calculó, ya que no se tienen datos de Análisis Elemental para éstos. VER TABLA 12, donde también se tabulan los rendimientos obtenidos en base al peso de producto seco.

Puede verse claramente que el rendimiento según el AE, es menor al que se calculó en base al peso de la muestra. Sin embargo, para la carboxibetaina que presenta el mayor porcentaje de 4VP, los rendimientos son similares.

No podemos saber (por AE) si la pérdida de producto se dió en la reacción de formación del intermediario, en la formación del producto, o en ambas reacciones; puesto que no contamos con los resultados experimentales de AE que corresponden a los intermediarios.

RESULTADOS ANALITICOS Y CARACTERIZACION POR RMN:

En la TABLA 9 se tiene la proporción molar de 4-vinil piridina obtenida del espectro de RMN correspondiente, (la manera en que fué determinada

dicha proporción se encuentra en el capítulo Antecedentes, RMN de copolímeros ST-4VP).VER ESPECTRO 2, MUESTRAS 1-5.

| TIPO DE REACCION | Muestra | RENDIMIENTO (%) | |
|---|---------|-----------------|-------------------------------|
| | | por peso | por AE |
| Copolimerización en emulsión del Estireno y la 4-vinil piridina | 1 | 90 | En éste caso no hay valores |
| | 2 | 95 | |
| | 3 | 93 | |
| | 4 | 96 | |
| | 5 | 92 | |
| Cuaternización con bromopropionato de etilo | 6 | 94 | No se hizo análisis elemental |
| | 7 | ≈100 | |
| | 8 | ≈100 | |
| Formación de carboxibetaina | 9 | 97 | 73 |
| | 10 | 94 | 72 |
| | 11 | 96 | 93.5 |

Tabla 12. Rendimientos de los copolímeros de Estireno-4 vinil piridina, y de sus derivados funcionalizados.

A continuación se muestran los grupos de señales encontradas:

| Tipo de protones | Desplazamiento (en ppm) |
|------------------------------|---------------------------|
| H's α al N piridínico | 8 a 9 |
| H's β al N piridínico | 6 a 7.5 |
| H's aromáticos | 6 a 7.5 |
| H's alifáticos | 1 a 2 |

El porcentaje molar de 4VP, a diferencia del estimado por AE, es más alto respecto del valor esperado en todos los casos. Según la RMN, la reactividad de la 4VP (para las condiciones de polimerización empleadas), es mayor que la del ST; ya que como sabemos, ninguna de estas polimerizaciones se completó en un 100%.

RESULTADOS OBTENIDOS POR DSC:

En la TABLA 9 se muestran las Temperaturas de Transición Vitrea Tg determinadas por DSC para estos compuestos (se considera en este caso el promedio resultante entre las temperaturas que forman la meseta en el termograma).

VER TERMOGRAMAS 1 Y 2 representados para las muestras de 4 Y 40% mol de 4VP.

Una vez que conocemos experimentalmente el %4VP y la Tg en cada caso, hay que encontrar una expresión matemática que relacione dichos parámetros, es decir, la variación de $T_g = f(\% \text{ mol } 4VP)$.

Entre las alternativas que se conocen tenemos: análisis de regresión lineal; evaluación de Tg en base a la ecuación de Fox⁷; empleando una ecuación que involucra las temperaturas Tg de los comonomeros puros y la fracción molar a la que se encuentran; o en base a la naturaleza y proporción en que están los grupos funcionales que conforman el material polimérico a estudiar⁴¹, para hacer posteriormente la comparación con la Tg obtenida experimentalmente.

Considerando el modelo lineal tenemos que:

$$T_g (-C) = T_{g^*} (-C) + m(\% \text{ mol } 4VP)$$

donde

Tg Temperatura de transición vitrea promedio de un copolímero ST-4VP

Tg* Temperatura de transición vitrea promedio de poliestireno

m pendiente de la recta expresada en °C/%mol 4VP

La TABLA 13 muestra los resultados obtenidos al efectuar el análisis estadístico de la relación de $T_g=f(\% \text{ mol } 4VP)$ basado en esta ecuación.

Los valores tomados de 4VP varían dependiendo si se consideran los porcentajes teóricos o experimentales (de RMN-H o de AE), mientras que las magnitudes para la Tg de la ecuación corresponden a los valores de Tg experimentales, es decir , se emplean las cifras mostradas en la TABLA 9.

Si se considera que un coeficiente de correlación es aceptable siempre y cuando su valor sea mayor de 0.95, el modelo lineal no representa satisfactoriamente la relación entre Tg y el contenido de 4VP.

| % MOL DE 4VP | | CORRELACION | ORD.ORIGEN | PENDIENTE |
|--------------|-------|-------------|------------|-----------|
| Teórico | | 0.954 | 101.36 | 0.4801 |
| Experimental | RMN-H | 0.908 | 102.19 | 0.4187 |
| | AE | 0.917 | 102.73 | 0.4343 |

TABLA 13. Parámetros del modelo de Análisis de Regresión Lineal que relaciona a $T_g = f(\% \text{ mol de 4VP})$

La ecuación de Fox relaciona la Tg de un copolímero y su composición mediante la expresión siguiente:

$$1/T_{gp} = W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB}$$

donde W_A y W_B son las fracciones en peso de los componentes A y B respectivamente.

Partiendo de los datos relativos al %4VP esperados, los de RMN y los de AE, se calcularon los valores de Tg en base a la ecuación anterior para compararlos posteriormente con las temperaturas medidas experimentalmente.

Aquí se consideró a W_A como la fracción mol de Estireno, a W_B como la fracción mol de 4VP, $T_{gA}=100^\circ\text{C}$ y $T_{gB}=149^\circ\text{C}$. VER TABLA 14.

La GRAFICA 1 muestra los resultados de Tg experimentales y calculados de la ecuación de Fox en función de los porcentajes de 4VP determinados por el Análisis Elemental con el fin de poder visualizar las tendencias que se siguen en cada caso.

Según los resultados de temperaturas predichas por la ecuación de Fox, en todos los casos (para los datos experimentales y teóricos), el cambio que sufre la Temperatura de Transición Vitrea con la variación del contenido de 4VP en una muestra, es menor al que reflejan los resultados experimentales. Por tanto, este modelo no explica el comportamiento obtenido experimentalmente.

El siguiente modelo que se propuso está dado por la expresión:

$$T_g = C_1 X_1 T_{g1} + C_2 X_2 T_{g2}$$

donde

| | |
|---------------------|--|
| T_g | Temperatura de Transición Vítrea experimental |
| T_{g1} y T_{g2} | Temperaturas de Transición Vítrea de los comonomeros puros |
| X_1 y X_2 | Fracciones mol de los comonomeros |
| C_1 y C_2 | Constantes de Proporcionalidad |

para el sistema estudiado se considera a T_{g1} como la temperatura T_g del Poliestireno, a T_{g2} como T_g de la Poli4VP, X_1 es la fracción mol del Estireno, X_2 la fracción mol de la 4VP. X_1 y X_2 variarán dependiendo de que se tomen las proporciones esperadas o experimentales.

Una vez que se sustituyen los parámetros previamente citados en la ecuación, se puede conocer tanto la magnitud de C_1 como de C_2 .

Esta ecuación, por ser de carácter lineal, no explica tampoco el comportamiento dado experimentalmente.

En principio, se podrían evaluar las constantes C_1 y C_2 si se considera que la gráfica está constituida de dos rectas con pendiente diferente.

Tendríamos entonces que trabajar con aquellos resultados que están por debajo de 12% 4VP y aparte con los que se dan por arriba de dicho porcentaje. Los coeficientes de correlación obtenidos son buenos porque en ambos casos el número de puntos es reducido, pero no conducen a nada. VER GRAFICA 1.

Se propone mejor sintetizar un mayor número de muestras para poder verificar o descartar el comportamiento observado y así determinar la ecuación correcta.

Se trató de calcular también T_g utilizando el modelo semiempírico que relaciona la estructura y proporción de los grupos funcionales que componen el material polimérico con esta propiedad.

Sin embargo, el material consultado no proporciona datos para la 4VP o para alguna molécula similar (ya que contaríamos al menos con alguna aproximación).

Por otro lado, se determinó experimentalmente la T_g de las carboxibetainas sintetizadas. El cambio de T_g al pasar de la materia prima no funcionalizada al producto final, se va haciendo menos importante a medida de que el %4VP contenido en el material se va incrementando (incluso la carboxibetaina con 12% 4VP tiene una T_g menor a la observada en la materia prima de la que se parte).

VER TABLAS 9 Y 15, TERMOGRAMA 3 (representado por la carboxibetaina que contiene un 4% de 4VP).

| % MOL DE 4VP | | FRACCION EN PESO | | T _g P (°C) | |
|--------------|-------|------------------|----------------|-----------------------|--------|
| | | W _A | W _B | | |
| TEORICO | 04 | 0.9596 | 0.0404 | 101.35 | |
| | 08 | 0.9192 | 0.0808 | 102.73 | |
| | 12 | 0.8788 | 0.1212 | 104.15 | |
| | 20 | 0.7983 | 0.2017 | 107.11 | |
| | 40 | 0.5974 | 0.4026 | 115.26 | |
| EXPERIMENTAL | RMN-H | 5.49 | 0.9445 | 0.0555 | 101.86 |
| | | 8.71 | 0.9120 | 0.0878 | 102.98 |
| | | 12.68 | 0.8720 | 0.1280 | 104.39 |
| | | 15.28 | 0.8458 | 0.1542 | 105.34 |
| | | 44.30 | 0.5543 | 0.4457 | 117.17 |
| | AE | 4.24 | 0.9572 | 0.0428 | 101.42 |
| | | 6.03 | 0.9390 | 0.0610 | 102.05 |
| | | 9.77 | 0.9013 | 0.0987 | 103.35 |
| | | 15.79 | 0.8406 | 0.1594 | 105.53 |
| | | 41.33 | 0.5840 | 0.4159 | 115.85 |

TABLA 14. Parámetros obtenidos de la ecuación de Fox tanto de los datos teóricos como de datos experimentales

En general, no podemos afirmar categóricamente que las cifras de temperatura T_g descritas en este trabajo sean únicas, ya que la cifra que se maneja en cada caso es sólo un valor numérico de un punto que, según el criterio muy personal del analista, es asignado como el valor de T_g. Es decir que ya no sólo tenemos el error del equipo manejado, sino que también hay un error humano muy importante, que a veces puede ser determinante en la evaluación o la comparación de resultados. Esto se evidencia más adelante con los resultados para TGA.

RESULTADOS OBTENIDOS POR TGA:

La TABLA 15 muestra las Temperaturas de Descomposición tanto inicial (Tdi) como final (Tdf) correspondientes a las carboxibetainas sintetizadas. Dichos datos fueron leídos de los termogramas obtenidos al someter cada muestra a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

También se ilustra el termograma de 25 a 400°C de la muestra con 12% 4VP y los termogramas trabajados entre 25 y 1000°C para las muestras con 4 y 8% de 4VP. VER TERMOGRAMAS 4,5 Y 6 respectivamente.

| Carboxibetaina | Tg (°C) | Tdi (°C) | Tdf (°C) |
|----------------|---------|----------|----------|
| 04 | 107.32 | 292.64 | 489.76 |
| 08 | 109.29 | 275.58 | 484.72 |
| 12 | 109.64 | 299.76 | 487.98 |

Tabla 15. Temperatura de Transición vítrea y de descomposición para las diferentes carboxibetainas que se sintetizaron

De estos resultados se observa que la temperatura de descomposición no depende de manera importante del contenido ionomérico presente, ya que los perfiles de descomposición son bastante parecidos entre sí. Esto es algo similar a lo que sucede con la temperatura Tg.

Ya en la sección de AE de carboxibetainas se mencionó que el % de O experimental de la Muestra 10 está fuera de la magnitud esperada. Para explicar el resultado obtenido se hicieron las especulaciones siguientes:

- Hidratación del material: Para pensar en una hidratación, el %H contenido en la muestra debería ser entonces mayor.
- En el momento de la precipitación del producto, parte del NaOH presente en la solución (la reacción es una hidrólisis básica) puede también haber precipitado con la carboxibetaina debido a su retención en la matriz polimérica, para comprobar la presencia o ausencia del NaOH en el producto analizado, se sometió la muestra a un calentamiento gradual en atmósfera de N₂ hasta 500°C (tal como se había trabajado habitualmente), pero además continuar el calentamiento del sistema en atmósfera de O₂ (fomentando ahora la combustión de toda molécula orgánica) hasta una temperatura lo suficientemente alta para asegurar que el residuo resultante sea únicamente de naturaleza inorgánica.

Al llevar a cabo el estudio descrito anteriormente en las tres carboxibetaínas trabajadas, se observa que las muestras 9 y 11 sufren una combustión del 100%. En la muestra 10 se observa la presencia de un residuo inorgánico (Na₂O) cuantificado como el 10% en peso, dicho residuo evidencia la aportación de Oxígeno de la base NaOH. VER TERMOGRAMA 6 y compararlo con el TERMOGRAMA 5.

Al observar con detalle los termogramas 5 y 6 anteriormente mencionados, podemos ver que se incluye la primera derivada para el perfil de descomposición del material en cuestión, lo cual es de gran utilidad para visualizar las temperaturas de descomposición inicial y final, y si comparamos el valor que se da como temperatura de descomposición inicial en el Termograma 4 (que carece de derivada) con respecto al análogo mostrado en la Tabla 15 de la muestra con 12% 4VP, vemos que se tiene una diferencia de aproximadamente 15°C, que es bastante significativa sobre todo cuando se evalúan las propiedades térmicas adquiridas por un material que se deriva de otro.

DISCUSION DEL DESARROLLO DE SINTESIS MANEJADO EXPERIMENTALMENTE:

En general, la síntesis de los materiales estudiados y discutidos previamente, se pudo llevar a cabo con los métodos de obtención propuestos experimentalmente. VER CAPITULO DE DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Aparentemente dichas reacciones se completaron de manera satisfactoria según los rendimientos registrados al pesar el producto en cada caso. Estos resultados dejan de tener validez en el momento en que se evalúan los mismos en base a los datos experimentales que proporciona la técnica de AE; la diferencia entre los rendimientos comparados puede deberse a que el peso registrado en cada muestra, sea el peso del copolímero en cuestión más el peso de una porción de disolvente que haya quedado atrapado en la red polimérica precipitada. Sin embargo, la cantidad de disolvente debe ser pequeña en comparación con la proporción de producto, ya que en los termogramas de TGA para las carboxibetaínas, no se observa un cambio apreciable en el peso de la muestra sometida a calentamiento (debido a pérdida del disolvente) antes de que la muestra presente descomposición.

El método que se trabaja para efectuar la cuaternización de los copolímeros Estireno-4VP (obtención de muestras 6,7 y 8) es muy similar al que se propone por el grupo de Pierre Le Perche²¹, el cual se menciona en el CAPITULO ANTECEDENTES, REACCION DE CUATERNIZACION.

Ellos parten de un copolímero que contiene 5 meq de N en 10 g de muestra y emplean THF como disolvente. Aquí se emplean muestras que, según el AE, tienen 4, 5.74 y 9.3 meq en 10g, solubilizadas en CHCl₃. La razón por la que se utilizó CHCl₃ se debe a que presenta un índice de polaridad un poco mayor al de THF, así que las muestras pueden solubilizarse con el empleo de un menor volumen de disolvente, sobre todo en el caso de las muestras 7 y 8.

Para la reacción de obtención de los derivados carboxibetainínicos, la propuesta que da Le Perchec es más viable económicamente. Faltaría evaluar dicha reacción con nuestros compuestos. VER CAPITULO ANTECEDENTES, SINTE-
SIS DE CARBOXIBETAINA.

CONCLUSIONES:

Tal como lo muestran los resultados de RMN y AE, la síntesis en emulsión de copolímeros ST-4VP es un método que nos permite obtener productos con un contenido monomérico aceptable respecto al esperado.

Al comparar los porcentajes de 4VP obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de las constantes de velocidad relativa, se concluyó que los valores más congruentes para estas constantes son: $r_1=0.90$ y $r_2 = 0.80$. El producto $r_1r_2 = 0.72$, lo cual indica que se trata de un sistema formado por monómeros que tienden a copolimerizar al azar.

El hecho de tener copolímeros al azar representa un gran número de ventajas, ya que los derivados carboxibetainínicos de estos materiales son compuestos en los cuales los grupos zwitteriónicos se encuentran distribuidos a lo largo de toda la cadena polimérica.

Esto hace que no haya importantes interacciones repulsivas entre los mismos y confiere al polímero propiedades compatibilizantes óptimas.

Por otra parte, la metodología experimental que se propone para obtener los derivados carboxibetainínicos correspondientes es viable a nivel laboratorio. Se está trabajando ahora en el escalamiento del proceso y se está evaluando la posibilidad de patentarlo.

Gracias a la síntesis de estos compatibilizantes se han podido obtener, mediante extrusión reactiva, diversas mezclas poliméricas que poseen las propiedades deseadas. Los estudios de compatibilidad llevados a cabo hasta el momento sugieren que la carboxibetaina de mayor contenido ionomérico es el material que da los mejores resultados.

De lo expuesto anteriormente se deduce que los objetivos que se plantearon al inicio fueron cumplidos satisfactoriamente.

B. TERPOLIMERO INDUSTRIAL ESTIRENO-ANHIDRIDO MALEICO-METIL METACRILATO DE METILO Y SUS DERIVADOS FUNCIONALIZADOS

RESULTADOS ANALITICOS Y CUANTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA IR:

Las bandas de Infrarrojo que presenta el Terpolimero Industrial empleado en el presente trabajo se muestra en el ESPECTRO 3. Las señales características que presenta el compuesto son:

Anhidrido Maléico bandas de vibración longitudinal de C=O saturado en anillo de 5 miembros 1870-1820 cm^{-1} y de 1800-1750 cm^{-1}

Metil Metacrilato de Metilo (MMA) C=O éster saturado acíclico de 1750-1735 cm^{-1}

Estireno bandas de deformación C-H en 700 y 750 cm^{-1}
bandas C=C vibración longitudinal de aromático en 1600, 1580, 1500 y 1450 cm^{-1}

Como el material está compuesto de 3 comonomeros que son el ST, el AM y el MMA, se consultó la bibliografía³³ relacionada con este tipo de espectroscopia específica para polímeros³³ para encontrar el espectro de dicho material. Solamente se encuentran reportados los espectros para copolímeros ST-AM y ST-MMA para diferentes proporciones molares.

De acuerdo a la información reportada, el AM tiene dos bandas: una a $\approx 1860 \text{ cm}^{-1}$ y otra a $\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$. El MMA presenta una sola señal a $\approx 1735 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, el AM puede presentar una banda adicional a $\approx 1725 \text{ cm}^{-1}$ siempre y cuando la proporción molar de AM sea mayor de 30%. Esto hace que la banda del MMA en nuestro compuesto se confunda con la tercera banda del AM, y por tanto la cuantificación monomérica del sistema se haga difícil.

La interferencia de dichas señales descrita anteriormente se comprobó experimentalmente de la siguiente manera: se obtuvo el espectro de IR para el Terpolímero industrial, posteriormente se sacó el espectro de una muestra de Polimetilmetacrilato de Metilo y se restaron ambos espectros; el resultado de reveló que efectivamente la banda a ≈ 1730 pertenece a ambos comonomeros; ya que en la sustracción esta banda sigue presente, aunque tiene una menor magnitud.

Por otro lado, la relación existente en la intensidad de las bandas de ST que se encuentran a 1490 y 1450 cm^{-1} en los espectros de los copolímeros ST-AM, cambia con la relación monomérica; al determinar la diferencia de intensidades entre dichas bandas en los espectros de los copolímeros ST:AM 70:30 y 50:50 (reportados en la literatura)³³ y efectuar una interpolación con los datos del espectro de la muestra estudiada, se determina que la proporción de comonomeros es de aproximadamente 60:40 (sin olvidar que no se toma en cuenta la presencia del MMA).

Las bandas de absorción para el derivado Acido Maleanílico y la Maleimida corresponden con las señales descritas para ambos compuestos (VER ESPECTRO 3). Estas bandas son:

Derivado Acido Maleanílico:

Amida banda alargamiento-acortamiento C=O a 1786-1626 cm^{-1}
banda alargamiento-acortamiento N-H a 3570-3125 cm^{-1}
por ser amida secundaria es absorción en $\approx 3430 \text{ cm}^{-1}$
banda a 1380 cm^{-1}

Acido Carboxílico banda C=O alifático saturado de alargamiento acortamiento a 1725-1700 cm^{-1}
 bandas de vibración alargamiento-acortamiento del grupo O-H a 2700-2500 cm^{-1} y 1610-1550 cm^{-1}

Derivado Maleimida:

Imida banda C-O cíclico de 5 miembros a ≈ 1770 y 1700 cm^{-1} ,
 1380 cm^{-1}

RESULTADOS Y CUANTIFICACION POR ANALISIS ELEMENTAL:

La técnica de Análisis Elemental fué la más importante en la cuantificación monomérica del Terpolímero industrial.

Los resultados experimentales se muestran en la TABLA 16:

| Muestra | % C | % H | % N | % O |
|---------|-------|------|-------|-------|
| 12 | 78.09 | 6.35 | ----- | 15.56 |
| 13 | 75.67 | 6.33 | 3.18 | 14.82 |
| 14 | 77.03 | 6.37 | 2.83 | 13.77 |

TABLA 16. Porcentaje experimental de los elementos que forman la muestra de Terpolímero industrial y sus derivados.

Al comparar los resultados anteriores con los porcentajes esperados al suponer una proporción monomérica en peso de 68:25:7 de ST:AM:MMA (VER CAPITULO ANTECEDENTES, AE DE TERPOLIMERO INDUSTRIAL Y DERIVADOS), se derivan las observaciones siguientes:

- Terpolímero industrial: El % de C experimental es alto con respecto al valor esperado; los porcentajes de H y O son bajos.

Se evaluó una serie de proposiciones numéricas para encontrar la proporción que se pudiera ajustar de manera más aproximada a la serie de resultados correspondientes tanto a la materia prima como a los derivados.

La proporción está dada por los porcentajes en peso de: 66, 29 y 5 de ST,AM y MMA respectivamente.

- Con esta proporción, el % en peso de elementos que debe tener el derivado Acido Maleanílico es de 77.97, 6.38, 3.25 y 12.4 para C, H, N y O respectivamente. El rendimiento de la reacción de la obtención del derivado (por los datos de la TABLA 16) es de un 98%, el cual nos parece muy alto.

- De los datos del Acido Maleanílico, se hizo el cálculo para los resultados esperados de la Maleimida suponiendo evidentemente un 100% de reacción: 84.43, 6.72, 2.18 y 6.64 % para C, H, N y O respectivamente.
- Después de comparar dichas cifras con las correspondientes de la TABLA 16, vemos que la proporción propuesta inicialmente no explica los porcentajes experimentales de la Maleimida. Según éstos, debemos tener una mayor proporción de AM (para tener un porcentaje mayor de N); mayor cantidad de MMA (el % de O aumentaría significativamente); menor proporción de ST (decrece el porcentaje de H). Pero al modificar las proporciones tal como se especifica, los porcentajes que surgen ya no corresponden con los valores experimentales del Terpolimero industrial y del Acido Maleanílico.

Debido a lo expuesto anteriormente, del Análisis Elemental no se pudo determinar la proporción real que presenta la muestra del polímero industrial empleado.

RESULTADOS ANALITICOS Y CARACTERIZACION POR RMN-H:

Como en un inicio ya se conocían los componentes del Terpolimero industrial, se obtuvo el espectro para identificar las señales que caracterizan a los comonomeros componentes del material.

Con el primer espectro obtenido, solamente se identificaron dos zonas: de protones aromáticos y de protones alifáticos. Se hizo necesario tener una ampliación del espectro anterior hasta en unas 10,000 veces para poder ver la señal del grupo metoxilo en la muestra analizada. Esto revela que la proporción del MMA en el material es muy baja en relación con los otros comonomeros. VER ESPECTRO 4.

Se estableció entonces un sistema de ecuaciones (VER CAPITULO ANTECEDENTES, RMN-H DEL TERPOLIMERO INDUSTRIAL) para poder cuantificar los comonomeros del sistema.

La proporción numérica que resulta del espectro es 53:45:2 %mol de ST:AM:MMA.

Respecto al espectro del derivado Acido Maleanílico, se observó que la señal localizada a ≈ 3.3 ppm no puede ser únicamente de la resonancia que experimenta el protón unido a N (que desaparece con la adición de D_2O), sino que debe haber también otros protones que entren en resonancia en las mismas condiciones. VER ESPECTRO 4 Y CAPITULO ANTECEDENTES, RMN-H ACIDO MALEANILICO.

Además, se trató de encontrar a los protones del grupo carboxilo (deben estar a ≈ 10 ppm) y no se detectaron.

En los espectros de los derivados Acido Maleanílico y Maleimida la cuantificación del MMA no se puede hacer debido a que no se registra la señal del grupo metoxilo. VER ESPECTRO 4.

Si asumimos que la aportación de un protón a la magnitud de la integral en los espectros de los derivados es similar a la que se presenta en la materia prima, se tienen las siguientes proporciones:

Acido Maleanílico: 65:32:3 de ST:AM:MMA

Maleimida: 63:36:1 de ST:AM:MMA

RESULTADOS ANALITICOS Y CARACTERIZACION POR RMN-C¹³:

La idea de emplear la RMN-C¹³ surgió de la necesidad de evidenciar la presencia del comonomero MMA, que no fué muy evidente al someter la muestra industrial a un estudio de RMN-H.

Las señales que el Terpolimero industrial presentó al ser analizado a través de esta técnica se encuentran en el ESPECTRO 5.

Dicho espectro se comparó detalladamente con la información que se reporta en la literatura³¹. En el espectro obtenido se tienen todas las bandas esperadas. VER CAPITULO ANTECEDENTES, TERPOLIMERO INDUSTRIAL.

Este tipo de espectroscopia no es una técnica viable para hacer cuantificaciones, pero con la información reportada se puede inferir una proporción monomérica entre el ST y AM que componen la muestra problema. El resultado de las comparaciones revela que la proporción debe ser aproximadamente de 2:1 ST:AM.

RESULTADOS OBTENIDOS POR TGA:

La formación de grupos imida incrementa la termoestabilidad de un material polimérico. Del ESPECTRO 7 puede comprobarse que la temperatura de descomposición inicial para la materia prima es de unos 291°C, mientras que para el derivado Maleimida se incrementó a aproximadamente 337°C.

El intermediario Acido Maleanílico experimenta otro tipo de descomposición térmica: primero pierde masa al ser calentado entre los 50 y 200°C (sugerimos que sea una deshidratación), y después presenta un comportamiento térmico similar al de la Maleimida.

De lo anterior, se propone que se lleva a cabo una reacción de imidación térmica del material en cuestión. Sin embargo, la cuantificación de agua perdida indica valores altos, lo que hace suponer que no provenga solamente de este intermediario.

RESULTADOS OBTENIDOS POR DSC:

La Temperatura de Transición Vitrea debe incrementarse al sintetizar el derivado de Maleimida a partir del Terpolimero industrial. Esta temperatura sufrió efectivamente un incremento y fué de 11°C. VER TERMOGRAMAS 8 Y 9.

DISCUSION DEL DESARROLLO DE SINTESIS EMPLEADO EXPERIMENTALMENTE:

Las condiciones de reacción que dan lugar a la síntesis tanto del derivado Acido Maleanílico como de la Maleimida son completamente originales y se basan en reacciones fundamentales de síntesis orgánica. VER CAPITULO ANTECEDENTES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL, DERIVADOS DEL TERPOLIMERO INDUSTRIAL.

Debido a la complejidad del sistema estudiado, los resultados derivados de las diferentes técnicas analíticas empleadas no nos permiten evaluar de manera precisa los rendimientos de reacción, a pesar de que se trabajó exhaustivamente en la caracterización de los materiales en cuestión.

Sin embargo puede decirse que las reacciones efectuadas, en base a las propiedades térmicas y el análisis elemental determinados para la materia prima y el producto, tienen buenos rendimientos.

El estudio de imidación en solución ha permitido establecer las condiciones de reacción de imidación térmica en una extrusora. Los rendimientos obtenidos mediante extrusión reactiva no han sido por ahora muy altos (ya que la temperatura trabajada en la cámara de extrusión es mayor a la temperatura de ebullición de la Anilina), pero es un proceso económicamente rentable.

CONCLUSIONES:

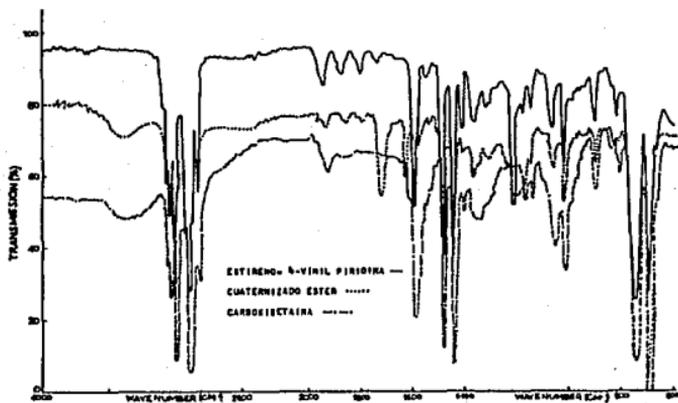
En cuanto a la proporción monomérica del material industrial, solamente es posible asegurar que el comonomero de MMA se encuentra en una proporción mucho menor con respecto al ST y el AM.

La relación existente entre ST y AM es un poco más del doble. Esta proporción relativa se pudo determinar en base a las técnicas de análisis empleadas en la caracterización del Terpolimero industrial, a pesar de que la complejidad de caracterización del compuesto es importante.

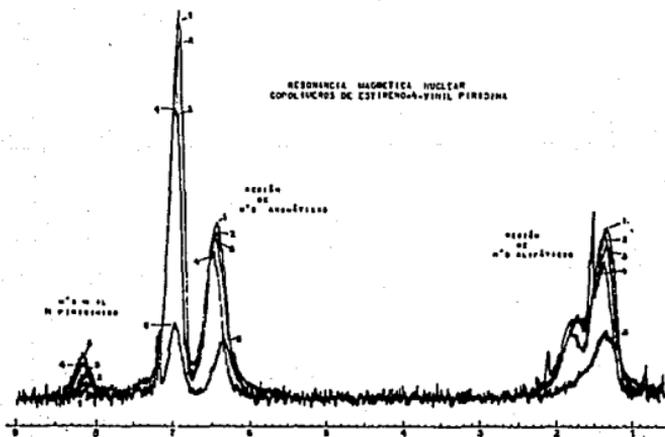
La síntesis de los derivados Acido Maleánico y Maleimida se llevó a cabo con el proceso propuesto en este trabajo. En base a los resultados de AE y las propiedades térmicas tanto de la materia prima como de los derivados de reacción, podemos decir que se tuvieron buenos rendimientos.

El método de síntesis propuesto para obtener el derivado imida correspondiente ha permitido establecer las condiciones adecuadas para efectuar la imidación térmica del Terpolimero industrial en extrusión reactiva; aunque todavía los rendimientos de reacción son bajos respecto a los obtenidos por imidación en solución (ya que la temperatura en la cámara de extrusión promueve la evaporación de la Anilina), promete ser una alternativa económicamente viable.

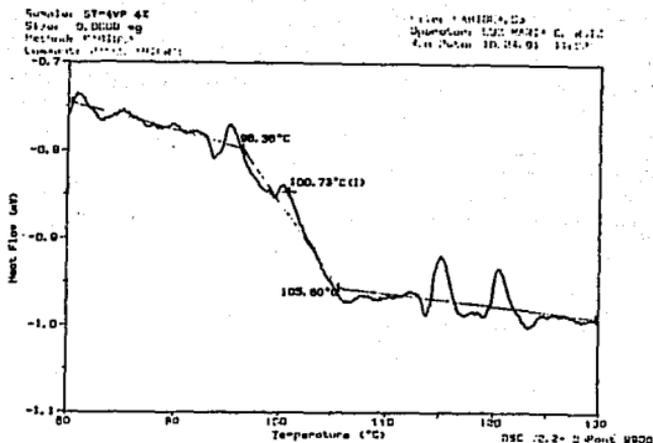
La reacción de imidación en solución ha sido además la base en el desarrollo sintético de nuevos derivados del Terpolimero industrial. Se han hecho funcionalizaciones con el empleo de aminas alifáticas y se tiene contemplado insertar aminas de tipo piridinico o moléculas aromáticas que contienen dos o más grupos amino (que pueden a su vez ser modificadas), para formar Poli(imidas) con propiedades térmicas y mecánicas aún mejores.



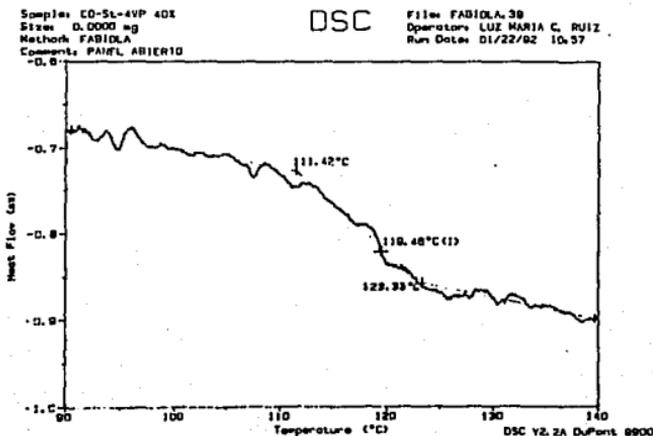
ESPECTRO 1. Bandas en Infrarrojo para el copolímero ST-4VP (con 12% 4VP), el intermediario esterificado y la carboxibetaina correspondientes.



ESPECTRO 2. Señales observadas en RMN de protones para los copolímeros ST-4VP en diferente proporción molar de monómeros.



TERMOGRAMA 1. Temperatura de Transición Vítrea para la muestra ST-4VP con un contenido de 4% en mol de 4VP.

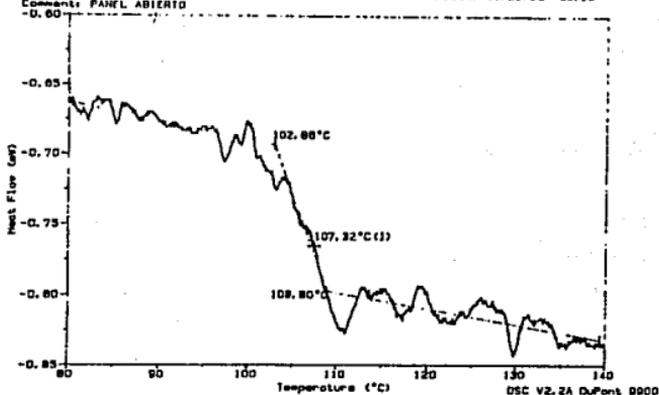


TERMOGRAMA 2. Temperatura de Transición Vítrea para la muestra ST-4VP que contiene un 40% en mol de 4VP.

Sample: CARBOXIBETAJINA 4%
Size: 0.0000 mg
Method: FABIDLA
Comments: PANEL ABIERTO

DSC

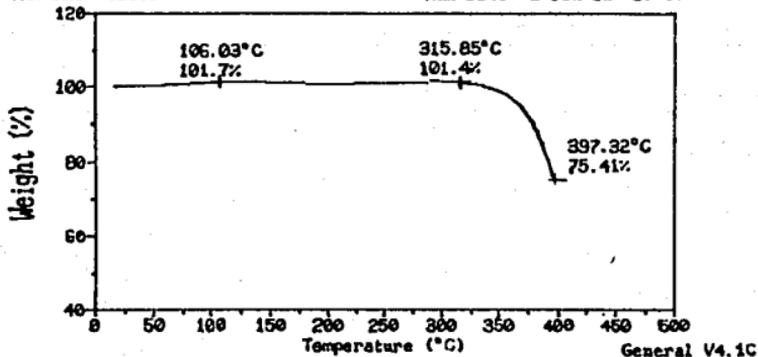
File: FABIDLA.20
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 01/20/92 09:10



TERMOGRAMA 3. Temperatura de Transición Vitrea observada para la muestra carboxibetáinica con un 4% en mol de 4VP.

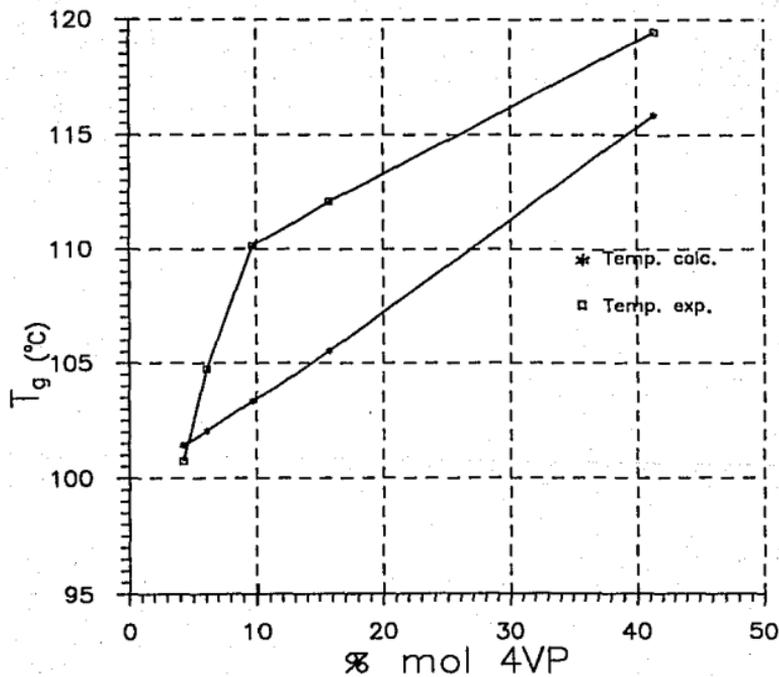
Sample: CARBOXIBETAJINA II
Method: AC.MALEANILICO

TGA File: C:CARBOXI2.02
Run Date: 8-Jan-92 07:07

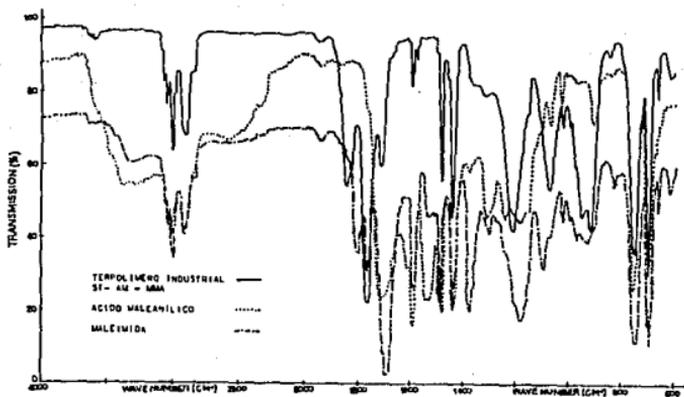


TERMOGRAMA 4. Comportamiento obtenido en TGA (Thermal Gravimetric Analysis) para la carboxibetáinica con un 12% mol de 4VP.

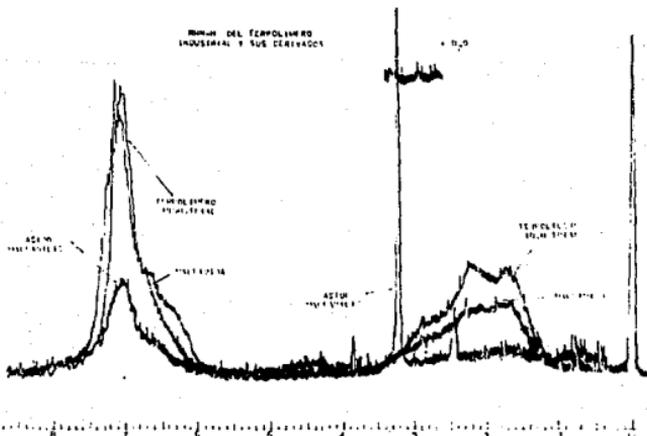
$$T_g = f(\% \text{ mol 4VP})$$



GRAFICA 1. Resultados obtenidos para $T_g = f(\% \text{ mol 4VP})$ basados en Análisis Elemental



Espectro 3.
Diagramas de Infrarojo de Terpolímero industrial y sus derivados.

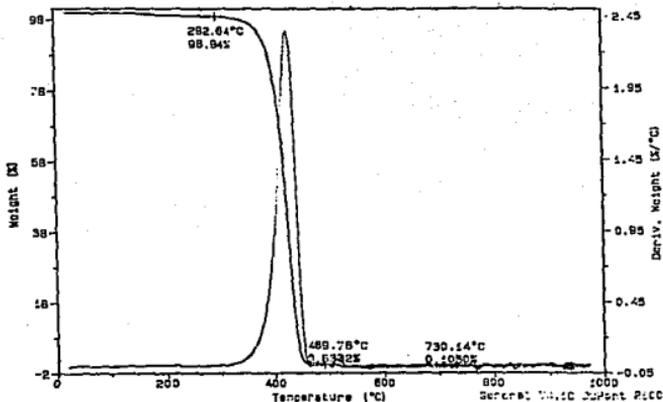


Espectro 4.
Espectro de RMN-H del Terpolímero industrial y sus derivados.

Sample: ST-4VP 4% J. CARLOS J-05 S
 Size: 3.103 g
 Method: TGA SAI JDDITH
 Comment: ATM DE H2 VEL. DE CAL 40°/MIN

TGA

File: D:ST-4VP 003
 Operator: C. A. JUEVES
 Run Date: 11/19/82 Page: 1/1



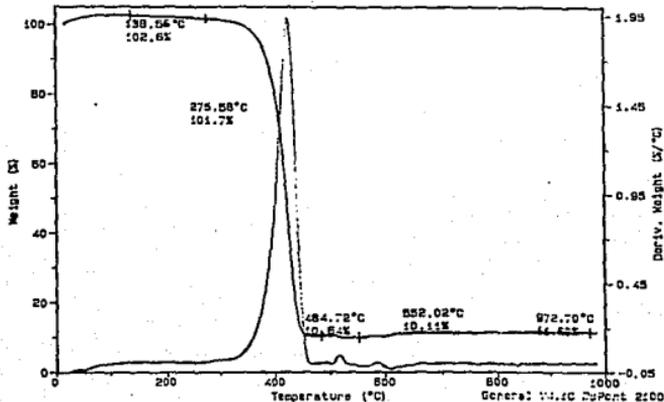
Termograma 5.

Diagrama de descomposición para muestra de Carboxibetaina con 4% de 4VP.

Sample: ST-4VP 8% FARMOLA SANCHEZ 030
 Size: 6.3400 g
 Method: TGA TRS JDDITH
 Comment: ATM DE H2 HASTA 500 ATM DE AIRE HASTA 1000 VEL. DE CAL 10°/MIN

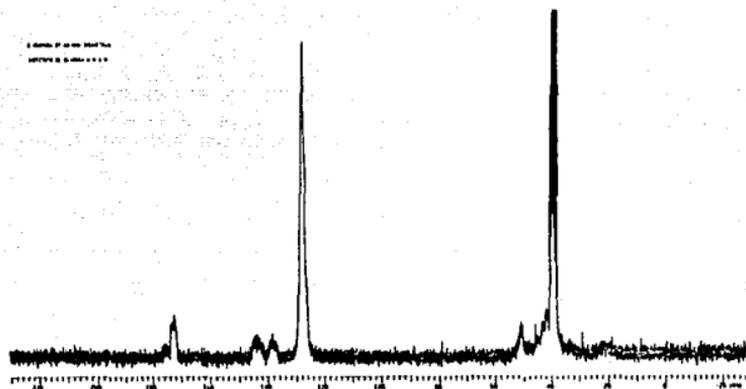
TGA

File: D:ST-4VP 003
 Operator: C. A. JUEVES
 Run Date: 11/19/82 Page: 1/1

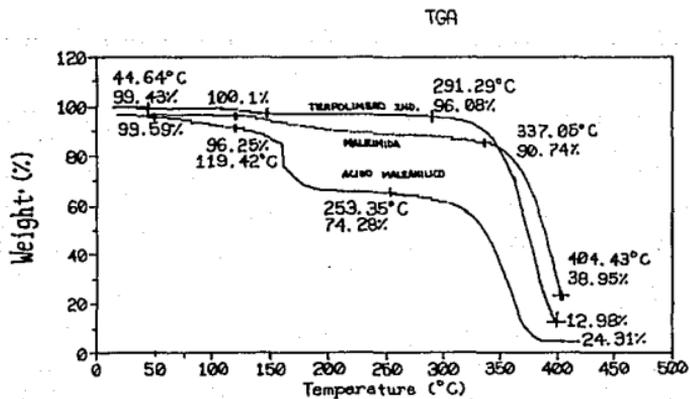


Termograma 6.

Diagrama de descomposición para muestra de Carboxibetaina con 8% de 4VP.



Espectro 5.
Espectro de RMN- C^{13} de Terpolimero industrial.

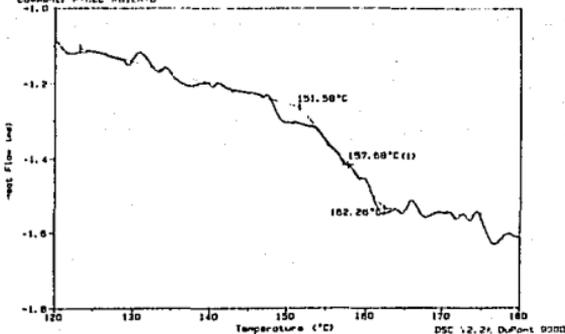


Termograma 7.
Diagrama de descomposición para Terpolimero industrial y sus derivados.

Sample: ST-AM-PMMA INDUSTRIAL
Size: 0.0000 mg
Method: FABRICA
Comment: PIZEL ABIERTO

DSC

File: FRIOLA.85
Operator: LUC MARIA C. RUIZ
Run Date: 05/08/92 12:10

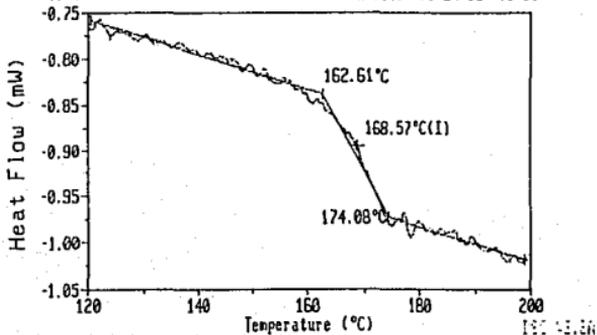


Termograma 8.

Temperatura de Transición vítrea del Terpolimero industrial.

Sample: MALEIMIDA

File: FRIOLA.45
Run Date: 01/24/92 08:51



Termograma 9.

Temperatura de Transición vítrea para el derivado Maleimida.

ALCANCES Y DEFICIENCIAS DEL TRABAJO REALIZADO:

En términos generales, las síntesis manejadas en el presente trabajo requieren de montajes y manipulación experimental relativamente sencillos.

Al hablar de funcionalización de polímeros en solución, debemos asumir a priori que este tipo de reacciones consumen por naturaleza volúmenes y tiempos de reacción importantes respecto a los que se manejan en una reacción de síntesis orgánica para compuestos de peso molecular pequeño. Esto se debe fundamentalmente a que estamos trabajando con compuestos de un alto peso molecular, donde habrá permanentemente efectos de tipo estérico y baja solubilidad durante la reacción.

En cuanto a la síntesis de las carboxibetaínas, obtuvimos un proceso viable a nivel laboratorio, se está trabajando ahora en su escalamiento y se contempla la posibilidad de patentarlo.

Esta clase de polímeros zwitteriónicos tienen un uso como agentes compatibilizantes. Gracias a éstos materiales se han podido hacer mezclas homogéneas (por extrusión reactiva) entre Poliestireno y Nylon 6 con el empleo de pequeñas cantidades de carboxibetaína con 12% 4VP.

Dichas aleaciones poliméricas fueron sometidas a estudios térmicos, dinámico-mecánicos y reológicos; los resultados han sido la pauta para seguir trabajando con éste grupo de macromoléculas tensoactivas.

Tal como se especificó en el CAPITULO DE RESULTADOS, el mayor problema de caracterización está representado por el Terpolímero industrial, ya que no se conoce el método ni las condiciones en las cuales se dió su síntesis.

Sin embargo, el estudio de imidación en solución del Terpolímero industrial ha generado una serie de datos importantes relativos a las condiciones de reacción requeridas para proceder a obtener el producto mediante la extrusión reactiva en presencia de Anilina.

A pesar de que los rendimientos obtenidos por la imidación térmica no son todavía muy satisfactorios, promete ser una alternativa sintética industrialmente factible.

Además, la reacción de imidación ha sido la base en la síntesis de nuevas Poli(imidas) derivadas del Terpolímero industrial en las que se pueden tener aún mejores propiedades tanto térmicas como mecánicas, ya que los grupos insertados en las cadenas pueden dar lugar a diversas interacciones de tipo covalente o iónico entre las cadenas del polímero en cuestión.

Con la serie de estudios realizados desde la síntesis de los materiales aquí expuestos, hasta la serie de pruebas en cuanto a las propiedades de las mezclas de polímeros industriales, se han expuesto tres conferencias en el extranjero y dos en el país.

Este trabajo muestra que es necesario involucrar la participación de los químicos en el desarrollo de proyectos de ingeniería química, ya que éstos realizan en el laboratorio lo que los ingenieros harán posteriormente a mayor escala con una aplicación o una finalidad concretas.

BIBLIOGRAFIA:

- 1 Comisión Petroquímica Mexicana. Plásticos de Ingeniería. Vol.10. México,1988.
- 2 Enciclopedia Britannica. Micropaedia. Vol.VIII. USA,1988.
- 3 Wittcoff, H.A. y Reuben, B.G. Industrial Organic Chemicals In Perspective. Parte I. Raw Materials and Manufacture. John Wiley & Sons. USA,1980.
- 4 Collins, Edward A. Experiments in Polymer Science. John Wiley & Sons. USA,1973.
- 5 Allcock & Lampe. Contemporary Polymer Chemistry. Parte I. Capítulo 9.
- 6 Mark et al. Enciclopedia of Polymer Science & Engineering. Polymers as Chemical Reagents. Vol.12. John Wiley & Sons. 2a ed. USA,1987.
- 7 Palacios, J. et al. Caracterización de Polímeros. Sociedad Química de México, A.C. 1a edición, 1982. México, D.F.
- 8 Odian, George. Principles of Polymer Polymerization. John Wiley & Sons. 2a edición,1981.
- 9 Adrova, N.A. et al. Polyimides. A New Class of Thermally Stable Polymers. Progress in Materials Science series. Vol.VII. USA,1970.
- 10 Driver, Walter E. Química y tecnología de los plásticos. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. Méx,1982.
- 11 Gaylord, Norman G. Use Surfactants to blade copolymers. Chemtec. Julio,1989. 435-440.
- 12 Eisenberg A. et al. Glass Transitions of Ethyl Acrylate Based Ionomers. J.Polym.Sci. Polym.Physics. Vol.14,1201-1209(1976).
- 13 Eisenberg A. et al. Synthesis and Bulk Physical Properties of Styrene-alcoide Ionomers. Part I:Sodium Salts of Polystyrene-co-4-hidroxyestirene. J.Polym.Sci.Polym.Physics. Vol.24,2743-2766 (1986).
- 14 Strait et al.Method of Grafting Maleic Anhidride to Polymers. Patente No.4,762,890. Agosto 9,1988. USA.
- 15 Callais, P.A. & Kazmierczac R.T. The Use of Organic Peroxides in the Graft Modification of Polyolefins with Maleic Anhydride. ANTEC,1368 (1989).
- 16 Callais, P.A. & Kazmierczac R.T. The Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene with Organic Peroxides. ANTEC,1921(1990).
- 17 Kozel, T.H. & Kazmierczac, R.T. A Rapid Fourier Transform Infrared (FTIR) Method for the Determination of Grafted Maleate on Polyolefins. ANTEC,1570(1991).
- 18 Willis, J.M. & Favis B.D. Reactive Processing of Polystyrene-Co-maleic anhydride/Elastomer Blends: Processing-Morphology-Property Relationships. Polymer Engineering & Science. Vol.30, No.17, (1990).
- 19 Brandrup, J. & Immergut, E.H. Polymer Handbook. John Wiley & Sons. 2a edición. USA,1989.
- 20 Vasishtha, R. y Srivastava, A.K. Indian J.Chem.Sect. A. 1989, 28A(8),705-6.
- 21 Le Perchec, Pierre et al. New Polymeric phosphonato-, phosphinato- and carboxibetaines. Syntheses and Characterization by IR Spectroscopy. Makromol.Chem. 187,1097-1107 (1986).

- 22 Mirón Glez. Nicolás. Síntesis y Caracterización de Copolímeros Acrilato de 2-etil hexilo/ Acetato de vinilo en emulsión. Tesis de licenciatura en Química. UNAM, 1989.
- 23 Lundberg, R.D. y Phillips, R.R. Solution Behavior of Sulfonate Ionomer Interpolymer Complexes. J. Polym. Sci. Parte B. Polymer Physics. Vol. 27, 245-260 (1989).
- 24 Dyer, John R. Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice-Hall Inc. USA, 1965.
- 25 Wingrove, A.S. & Caret R.L. Organic Chemistry. Harper & Row. USA, 1981.
- 26 Molineux, Philip. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Vol. II. CRC Press Inc. USA, 1985.
- 27 Cardoso J. y Manero O. J. Polym. Sci. Parte B: Polymer Physics. Vol. 29. 639-647 (1991).
- 28 Mark et al. Enciclopedia of Polymer Science & Engineering. Vol. 9. John Wiley & Sons. 2a edición. USA, 1987. pág. 236-277.
- 29 Brown, A.S. et al. The Mechanism of Copolymerization of Maleic Anhydride with Styrene and with Vinyl Acetate. J. Polym. Sci. Parte A: Polymer Chemistry. Vol. 27, 3315-3325 (1989).
- 30 Kressler, J. et al. Study on Polymer blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) and poly(styrene-co-maleic anhydride). Polymer Vol 29, abril 1988.
- 31 Gaylord. Maleic Anhydride-Modified Polymers and Process for Preparation Thereof. Patente No. 4,506,056. Marzo 19, 1985. USA.
- 32 Steinkamp et al. Polymers with Improved Properties and Process Thereof. Patente No. 3,862,265. Enero 21, 1975. USA.
- 33 Hummel/Schoil. Atlas of Polymers and Plastic Analysis. Vol. 1.
- 34 Monomer Sequence Distribution in Styrene-Maleic Anhydride copolymers. J. Polym. Sci. Polymer Letters. Vol 14, 401-405 (1976).
- 35 Levy G.C. y Nelson G.L. Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 para Químicos Orgánicos. Capítulo: Polímeros. Ediciones Bellaterra S.A. España, 1976.
- 36 Cava. M.P. et al. Org. Synth. Volumen colectivo V, 944 (1974).
- 37 Lokaj, Jan et al. Interaction between the amino and carbonyl groups in copoly (2-dimetilaminoetil metacrilato/N-fenilmaleimide). Makromol. Chem. 190, 2229-2234. (1989).
- 38 Snyder W.R. y Painter P.C. Dynamic Fourier Transform IR Analysis of Cure Reactions and Kinetics of Polyimides. American Chemical Society. Symposium Series. Volumen 107. Capítulo 3. pág. 49-56. USA, 1989.
- 39 Kreuz J.A. et al. Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts. J. Polym. Sci. Parte A-1. Vol. 4. 2607-2616 (1966).
- 40 Krawiec, W. et al. Analysis of composition data for copolymers of N-phenylmaleimide with styrene in terms of various copolymerization models. Makromol. Chem. 190, 2141-2147. (1989).
- 41 The Merck Index. 3a edición. USA, 1989.
- 42 Wiff D.R. y Altieri M.S. Predicting Glass Transition Temperatures of Linear Polymers, Random Copolymers and Cured Reactive Oligomers from Chemical Structure. J. Polym. Sci. Física de polímeros. Vol. 23. 1165-1176 (1985).