

36



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SUCCINIL Y CARBOXIL POLIESTIRENOS.  
SÍNTESIS, CINÉTICA Y ESCALAMIENTO



EXÁMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

## TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A N :  
MARIA ROSA ISELA GASCON GUERRERO  
OSCAR ALBERTO RODRIGUEZ VELOZ

MEXICO, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



## **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.

## JURADO ASIGNADO

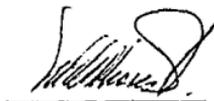
Presidente	Dra. Martha Eugenia Albores Velasco
Vocal	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Secretario	Dr. Leonardo Ríos Guerrero
1er. Suplente	Dr. José Luz González Chávez
2do. Suplente	M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Lugar donde se desarrolló este trabajo

Laboratorio de Química Orgánica 202  
Laboratorio de Polímeros 213  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

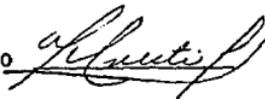
Asesor del tema

Dra. Martha Eugenia Albores Velasco



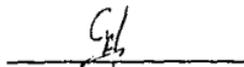
Supervisor Técnico

M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado



Sustentantes:

María Rosa Isela Gascón Guerrero



Oscar Alberto Rodríguez Veloz



*DEDICATORIAS*

*Con cariño y admiración a la amiga que con su amor  
y gran apoyo me ha guiado a la realización de esta meta.*

*Mi madre*

*Con respeto a la memoria de aquel hombre que nunca olvidaré.*

*Mi padre*

*Al descarriado de la familia.*

*Mi hermana*

*Al amigo que me brindó su apoyo en todo momento,  
especialmente en la elaboración de este trabajo.*

*Oscar*

*A todos mis amigos y compañeros que han creído en mí.*

*Sinceramente*

*Rosa Foeta.*

Con admiración, amor y respeto a las personas que me han apoyado para salir siempre adelante.

Mis padres.

A mis mejores amigos, quienes me han dado fabulosos consejos para lograr mis objetivos.

Mis hermanos y tía Yala

A mi gran familia hidalguense por su cariño y apoyo.

Mis abuelas, tías y primas.

A la amiga que me ha apoyado en buenos y malos momentos y con la que fue muy divertido hacer esta super trabajo.

Rosa.

A todos los cuates por su confianza y apoyo.

"A U" por que eres muy grande.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Martha Albores V. por el gran apoyo e interés mostrado en la dirección de esta tesis.

A los Drs. Joaquín Palacios y Leonardo Ríos por sus comentarios y recomendaciones para mejora del presente trabajo.

A los M. en C. Marco Uresti y Martha Moreno por las sugerencias hechas a la tesis.

A la Q. Marisela Gutierrez y a la Q.F.B. Graciela Chávez por el cuidado mostrado en la determinación de los espectros de infrarrojo.

A la Ing. Luz María Ruiz por el interés al realizar los DSC's.

A los compañeros del laboratorio 202: Elvia, Guadalupe y Javier por los gratos y divertidos momentos que vivimos.

A todas aquellas personas que contribuyeron sin interés alguno en el desarrollo de nuestra tesis.

A nuestra Máxima Casa de Estudios UNAM por la formación académica que recibimos.

# I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	4
1.- ANTECEDENTES	6
1.1 Mezclas poliméricas	7
1.2 Preparación de polímeros funcionalizados	15
1.3 Funcionalización de poliestireno	17
2.- OBJETIVOS	33
3.- DISCUSION Y RESULTADOS	35
3.1 Resultados de la síntesis	38
3.1.1 Síntesis del poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA)	38
3.1.2 Síntesis del poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU)	60
3.2 Cinética de las reacciones de funcionalización	66
3.3 Escalamiento de las reacciones de funcionalización	75
3.4 Análisis económico	81
3.5 Análisis de compatibilidad	86
3.6 Recuperación de disolventes	91
4.- PARTE EXPERIMENTAL	93
4.1 Síntesis	99
4.1.1 Síntesis del poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA)	99
4.1.2 Síntesis del poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU)	108
4.2 Cinética	112

4.3	Escalamiento de las reacciones de funcionalización	114
4.4	Preparación de mezclas	119
4.5	Cuantificación de grupos funcionales	121
4.6	Recuperación de disolventes	124
5.-	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	126
6.-	BIBLIOGRAFIA	129
7.-	APENDICES	134
	A. Esquema de los equipos	135
	B. Espectros de Infrarrojo	140
	C. Termogramas	156

IN TRO UC IO  
T D C N

## INTRODUCCION

Este trabajo forma parte de las investigaciones realizadas para cumplir con los objetivos del macroproyecto "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería vía Extrusión Reactiva".

En años recientes se ha puesto un especial interés en el desarrollo de mezclas poliméricas utilizando polímeros funcionalizados como compatibilizantes, ya que se sabe pueden mejorarse algunas propiedades en las mezclas (alta resistencia a la temperatura, dureza, fricción entre otras) a un bajo costo.

El objetivo del presente trabajo fué la obtención de los poliestirenos modificados con grupos carboxilo y succinilo para utilizarlos como compatibilizantes de mezclas poliméricas, obteniendo así productos con propiedades específicas que pueden ser de gran uso en diversas áreas de la ingeniería.

La síntesis de los poliestirenos funcionalizados con grupos carboxilo ha sido descrita utilizando principalmente como materia prima polímeros entrecruzados o bien polimerizando o copolimerizando monómeros que contienen este grupo. La selección de los métodos de obtención de los polímeros funcionalizados en este trabajo se hizo con base en consideraciones económicas: se analizaron los costos de la materia prima así como las condiciones de tiempo y temperatura de reacción adecuadas para la industria.

Para obtener el poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA), se funcionalizó un poliestireno lineal de peso molecular numeral promedio ( $M_n$ ) de 80,000 proporcionado por Grupo IRSA, a través de una reacción de acetilación de Friedel-Crafts y posterior oxidación con hipoclorito de calcio en medio básico.

La obtención del poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU), se basó en una reacción de acilación de Friedel-Crafts entre el poliestireno y el anhídrido succínico.

Se analizó el comportamiento de las reacciones modificando diferentes variables. Una vez establecidas las condiciones de reacción se midieron las cinéticas de avance de las reacciones y se realizaron escalamientos hasta 100 g para cada uno de los polímeros funcionalizados. Finalmente se estudió la utilidad de estos polímeros como agentes compatibilizantes en la mezcla poliestireno-poliamida (PS-PA).

La caracterización tanto de los polímeros funcionalizados como de las mezclas, se realizó principalmente por medio de análisis de infrarrojo por transformadas de Fourier y por determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) por calorimetría diferencial de barrido. Se utilizó Microscopía Electrónica para conocer la dispersibilidad de las mezclas.

Este trabajo se divide en tres partes: en la primera se da a conocer la importancia de las mezclas, el uso de los polímeros funcionalizados como agentes compatibilizantes y se describen las técnicas existentes para la obtención de los polímeros modificados con grupos carboxilo y succinilo. En la segunda parte, se hace una discusión sobre los resultados obtenidos experimentalmente comparándolos con los descritos en la literatura y se plantea la recuperación de los disolventes utilizados. La tercera parte se refiere a la metodología utilizada para la obtención de los poliestirenos funcionalizados y de las mezclas PS-PA. Finalmente se resumen las conclusiones obtenidas durante la realización de este trabajo y se agrega un apéndice en el cual se muestran los esquemas de los equipos utilizados, así como los espectros y termogramas que caracterizaron a cada uno de los polímeros.

AN T EC DE N TE  
E S

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 MEZCLAS POLIMERICAS

Las mezclas de polímeros surgen como un requerimiento de la industria por obtener materiales atractivos con características de resistencia y duración a un bajo costo. En años recientes muchos de los productores de polímeros se han dedicado a desarrollar nuevas mezclas que puedan ofrecer alternativas en el mercado, pues el tiempo de desarrollo es más corto que el que se necesita para la obtención de nuevos polímeros; para aleaciones de polímeros se estima que pueden desarrollarse de 3 a 5 años desde el inicio de la investigación hasta la comercialización, con un costo promedio de 15 millones de dólares, mientras que para plásticos nuevos el tiempo requerido es de 8 a 10 años y el costo es diez veces mayor.<sup>1</sup>

La gran ventaja de las mezclas radica en que pueden hacerse de acuerdo a los requerimientos de cada aplicación específica. La habilidad para producir mezclas que tengan una mejor combinación de las propiedades de sus componentes depende de la compatibilidad del sistema.

#### 1.1.1 Métodos de mezclado

Los principales métodos para mezclar dos clases de moléculas poliméricas incluyen el físico (la mezcla en solución y el mezclado mecánico) y el químico (el mezclado mecanoquímico, la

copolimerización por injerto, la copolimerización por bloque y la interpenetración de cadenas de redes poliméricas, IPN's).<sup>2</sup>

Para hacer una mezcla en solución, se disuelven los componentes en un mismo disolvente ya que las disoluciones deben tener la misma viscosidad para ser sometida a un mezclado intensivo, posteriormente se coagula y se esprea la mezcla para finalmente pasar por un proceso de fundido donde se forman los "pellets".

En el mezclado mecánico simple se tiene un contacto íntimo de los dos polímeros por medio de presión o esfuerzos cortantes sin llegar a formar enlaces covalentes entre ellos y se lleva a cabo en mezcladores de rodillos en fundido o a través de extrusores. La agitación en el mezclado mecánico puede generar radicales libres por medio de reacciones de degradación del polímero. Los radicales libres son inducidos por la acción mecanoquímica reaccionando para formar un número pequeño de injertos químicos entre los componentes. Para que se dé el mezclado es necesario que la temperatura del proceso se encuentre por encima de la Tg de cada uno de los constituyentes para el caso de una mezcla de polímeros amorfos, y en el caso de que los polímeros sean cristalinos deberá de ser mayor a la temperatura de fusión.

En el método de copolimerización por injerto la primera porción de polímero se disuelve en el monómero del segundo para después realizar la polimerización. Durante la polimerización el segundo polímero se une al primero y si se agita la mezcla se obtendrá una dispersión mucho más fina logrando así un mayor contacto entre los componentes del sistema.

En los copolímeros por bloque los componentes individuales se unen a sus terminales. Se sigue un proceso de polimerización aniónica (polímero viviente). Después de agotarse el primer monómero la cadena aún permanece viva y la adición del segundo monómero origina un monómero en bloque.

La interpenetración de cadenas poliméricas se forma disolviendo el primer polímero en el segundo junto con un activador y polimerizando "in situ" logrando así la interpenetración del primero en una cadena polimérica del segundo. Una variante en este método es el interpenetrado simultáneo en red de polímeros (SIN's), donde de manera paralela se forman las cadenas de ambos polímeros. Una segunda modificación es el interpenetrado en red elastomérica (IEN's), donde los polímeros se mezclan y coagulan formando un mosaico tridimensional.

#### 1.1.2 Compatibilidad de mezclas poliméricas

La compatibilidad o incompatibilidad de una mezcla polimérica<sup>3</sup> se refiere a su grado de intimidad, la compatibilidad depende del método empleado para realizarla. Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas en una escala microscópica, pero no deben de exhibir diferentes fases a nivel macroscópico, es decir si una mezcla es compatible no deberá indicar segregación a simple vista. Una mezcla que es heterogénea a nivel macroscópico deberá considerarse como incompatible.

Las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de una mezcla dependen de su compatibilidad, conceptualmente esta compatibilidad está determinada por la termodinámica de la interacción entre los componentes de la mezcla y esta interacción es función de sus estructuras físicas y químicas.

De acuerdo al contexto termodinámico es más fácil entender la miscibilidad de las mezclas de polímeros a través de la energía libre de mezclado de Gibbs ( $\Delta G_m$ ). La miscibilidad completa existirá solo si<sup>4</sup>:

$$\Delta G_m < 0$$

y

$$\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_2^2}$$

donde  $\Delta G_m$  es el cambio de la energía libre de mezclado de Gibbs y  $\phi$  es la fracción volumen en la mezcla.

La teoría de las ecuaciones de estado establece que para mezclas poliméricas:

- Las mezclas exotérmicas son miscibles.
- Un proceso de mezclado endotérmico no favorece la miscibilidad.
- Se favorece la exotermia de la mezcla al existir en los componentes puntos de interacción intermolecular específicos (grupos funcionales).

Para una mezcla termodinámicamente miscible las propiedades se acercan a un promedio de las propiedades individuales de los componentes:

$$M = \omega_1 M_1 + \omega_2 M_2 + \omega_1 \omega_2 \Delta M^E$$

donde  $M$  es la propiedad de la mezcla,  $M_1$  y  $M_2$  son las propiedades de los componentes puros,  $\omega_1$  y  $\omega_2$  son las fracciones peso de los componentes de la mezcla y  $\Delta M^F$  es una medida de la desviación entre ambas propiedades, la cual depende de los cambios de temperatura y volumen.

Las propiedades de una mezcla varían también con las propiedades físicas y químicas de sus componentes, la termodinámica de la mezcla y el tratamiento mecano-térmico al que fué sometido.

En su gran mayoría las mezclas son parcialmente miscibles o inmiscibles, por lo que es necesario determinar el grado de compatibilidad, para ello se emplean diversos métodos como lo son: la transparencia (por medio de los índices de refracción), la microscopía electrónica, la temperatura de transición vítrea, el análisis dinámico mecánico (DMA), rayos-X, resonancia magnética nuclear, dispersión de neutrones, espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), entre otros.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que determina la influencia de la composición y el grado de funcionalidad sobre la morfología de las mezclas, detectando si éstas presentan una o varias fases o microdominios.

La temperatura de transición vítrea determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), es de gran utilidad ya que indica si la mezcla es totalmente miscible (una sola  $T_g$ ), inmiscible (las  $T_g$ 's de los polímeros puros) o parcialmente miscible (donde las diferentes  $T_g$ 's se encuentran entre las de los polímeros individuales). Si el sistema es ideal, es decir que es totalmente miscible y amorfo, la  $T_g$  puede predecirse por medio de la ecuación de Gordon-Taylor:

$$T_g = W_a T_{ga} + W_b T_{gb}$$

donde la  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea de la mezcla,  $T_{ga}$  y  $T_{gb}$  son las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los polímeros y  $W_a$  y  $W_b$  son las fracciones peso de cada polímero.

Otra manera de estimar la  $T_g$  de una mezcla es por medio de la ecuación de Fox, la cual originalmente se desarrolló para copolímeros al azar:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}}$$

El análisis mecánico dinámico (DMA) que consiste en determinar las  $T_g$ 's en las mezclas es más sensible que el DSC y es usado para hacer análisis detallados del comportamiento de las fases, detecta las relajaciones moleculares que provienen de movimientos locales en la cadena polimérica.

La espectroscopía de infrarrojo por otra parte es usada para determinar las interacciones específicas de los enlaces entre los átomos de los componentes en las mezclas.

### 1.1.3 Compatibilizantes

Los compatibilizantes son polímeros usados para producir mezclas cuando los polímeros base son inmiscibles, obteniéndose un aumento en la estabilidad y mejores propiedades para la aleación. Usualmente se cuenta con compatibilizantes en bloque o injerto los cuales penetran

en la mezcla logrando de esta manera reducir la energía interfacial entre las fases.<sup>3</sup>

Los pesos moleculares de los segmentos en los copolímeros en bloque o en injerto, ejercen gran influencia en la compatibilización. Si el peso molecular del segmento es bajo, la profundidad en la penetración también es baja y se tiene una adhesión interfacial pobre; en cambio si el peso molecular es alto la penetración será alta pero se verá limitada por el volumen de los segmentos.

Otra forma de lograr la mezcla de polímeros normalmente incompatibles, es a través de la inserción de grupos funcionales a uno de los polímeros, los cuales forman una dispersión uniforme muy fina en la matriz polimérica en ciertas zonas de la mezcla que hacen que sus propiedades mejoren, ya que las propiedades originales del sustrato se mantienen en forma predominante, pero las propiedades suplementarias debidas al grupo funcional se suman.

Por ejemplo Ramírez<sup>5</sup> estudió el comportamiento del copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo) aminometilado como compatibilizante en la mezcla del copolímero SAN (30 % de acrilonitrilo) y el copolímero estireno-anhídrido maleico, SMA, (8 % de anhídrido maleico) que son inmiscibles. La mezcla presentó un solo valor de Tg (112.67 °C), lo que se interpretó como miscibilidad ya que el valor encontrado corresponde a la Tg teórica para sistemas SAN/SMA obtenida por la ecuación de Gordon-Taylor. Los autores propusieron que el grupo amino terminal del polímero aminometilado (a) reacciona con el anhídrido maleico del copolímero SMA (b) y es capaz de establecer un puente entre la fase del copolímero SAN y la fase del SMA (figura 1.1).

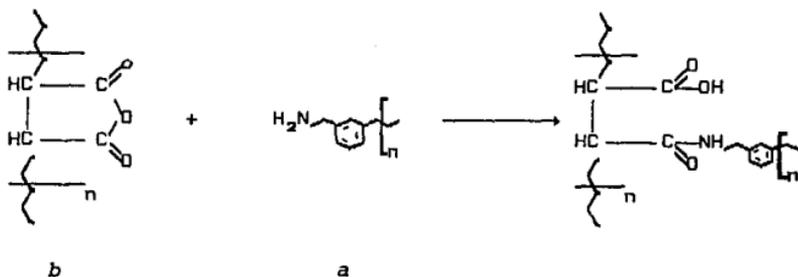


Figura 1.1

La reacción entre los grupos amino terminal y otros grupos funcionales fué descrita por Ide<sup>6</sup>, quien realizó las mezclas de nylon 6 y un copolímero en injerto de polipropileno-anhídrido maleico y nylon 6 con el copolímero de estireno-ácido metacrílico. En ambas mezclas observó una buena dispersión entre los componentes, pero solo en la primera observó un cambio favorable en las propiedades físicas. La reacciones las comprobó por medio de extracciones Soxhlet utilizando xileno para extraer el polipropileno o el poliestireno.

Sullivan<sup>7</sup> describió la miscibilidad de la mezcla poliestireno-poliamida amorfa (Zytel 330) utilizando grupos sulfonilo como compatibilizantes. Observó que a mayor cantidad de grupo funcional había una mejor dispersión entre los componentes debido a las interacciones químicas y físicas en la mezcla.

La mezcla de polímeros usando compatibilizantes últimamente se llevó a cabo por medio del proceso reactivo, donde se hace uso de equipos de extrusión e inyección como reactores y que presentan grandes ventajas como son una gran flexibilidad en el proceso, aumento en la razón superficie/volumen y en la transferencia de calor así como bajos costos de producción.<sup>8</sup>

## 1.2 PREPARACION DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

Los polímeros funcionalizados son macromoléculas de estructura compleja con grupos funcionales reactivos que tienen las mismas ventajas de las moléculas simples que contienen estos mismos grupos. Su uso específico depende tanto de la reactividad de los grupos funcionales como de las propiedades del polímero base. Se han funcionalizado polímeros orgánicos e inorgánicos que se utilizan en algunos procesos.

Existen dos métodos generales para introducir grupos funcionales en la cadena del polímero<sup>9</sup>:

A) Polimerización o copolimerización. La incorporación del soporte durante la síntesis a través de la polimerización y/o copolimerización de los monómeros que contienen los grupos funcionales deseados, tiene las ventajas de producir un polímero homogéneo con funcionalización uniforme y predecible, además de que los polímeros obtenidos no presentan contaminación debida a las trazas de otros grupos funcionales obtenidos por transformaciones químicas durante el proceso. Por el contrario sus desventajas son: que los monómeros con grupos funcionales son difíciles de obtener, que es necesario conocer los parámetros de interacción en la copolimerización con el fin de controlar las características del producto deseado y que algunos monómeros no se polimerizan por su baja reactividad.

B) La modificación química de un polímero. La aplicación de este proceso hace posible crear nuevas clases de polímeros que no pueden obtenerse por polimerización directa de los monómeros debido a su inestabilidad y baja reactividad. Sus desventajas son: la incertidumbre en la localización de los grupos funcionales y la

presencia de reacciones colaterales que dificultan la purificación del polímero funcionalizado.

La modificación química debida a la incorporación de 1 al 15 % de monómeros funcionalizados cambia ligeramente las propiedades de los polímeros base, produciendo una variedad de nuevos productos con propiedades superiores en impacto, módulo, temperatura de deflexión térmica, etc.<sup>8</sup>

Un ejemplo de ello lo describe Hamaide<sup>10</sup>, quien preparó sales del PSCA con dos diferentes longitudes de cadena en el grupo funcional y encontró que la temperatura de transición vítrea se elevó hasta 11 °C (cadena más larga) con respecto a la del polímero sin funcionalizar.

La selección entre las dos formas de sintetizar polímeros funcionalizados depende principalmente del requerimiento de las propiedades físicas y químicas del soporte para una aplicación en especial. La importancia de los materiales funcionalizados radica en la posibilidad de aumentar el valor agregado de los polímeros al combinarse químicamente el grupo funcional en la mezcla.

Cabe mencionar que existen dos grandes diferencias entre las reacciones que se llevan a cabo en moléculas pequeñas y las que se desarrollan en los polímeros<sup>11</sup>. La primera es la falta de accesibilidad y reactividad de las moléculas poliméricas en comparación con las moléculas simples y la segunda es que los polímeros no se pueden purificar completamente como ocurre con las moléculas de bajo peso molecular debido a las impurezas generadas por las reacciones colaterales.

Fréchet<sup>11</sup> realizó un estudio bibliográfico sobre polímeros funcionalizados principalmente entrecruzados y encontró que la mayoría de los autores comentan que la baja funcionalización de sus polímeros se debe a "interacciones especiales" o "baja reactividad";

de acuerdo con Fréchet esto es erróneo ya que en realidad la baja reactividad de los polímeros se debe a una mala selección en las condiciones de reacción.

### 1.3 FUNCIONALIZACION DE POLIESTIRENO

Aunque muchos tipos de polímeros incluyendo tanto a los compuestos aromáticos, alifáticos así como a los inorgánicos, han sido empleados como soporte de grupos funcionales, en síntesis orgánica el poliestireno es una matriz que se ha utilizado ampliamente, por lo que muchos de los trabajos recientes sobre modificación química de polímeros se han centrado en la introducción y modificación de varias funcionalidades en el poliestireno. Los usos de otros polímeros se han visto limitados por algunas razones como la falta de reactividad, la degradación de la cadena polimérica o bien por dar propiedades físicas inadecuadas al producto terminado.

En principio, el poliestireno cuenta con los mayores requerimientos para un soporte sólido ya que presenta diversas ventajas sobre otras resinas como son<sup>2</sup>:

- Una funcionalización superficial a través del anillo aromático por sustitución electrofílica.
- Los polímeros de estireno son compatibles con la mayoría de los disolventes orgánicos, por lo que los grupos funcionales no presentan problemas con los reactivos y disolventes.

- Se tiene una estabilidad química en la cadena hidrocarbonada alifática lo cual crea una resistencia hacia los reactivos, por lo que las cadenas poliméricas no son susceptibles a degradarse en condiciones normales.
- Los polímeros de estireno son mecánicamente estables.
- El entrecruzamiento puede controlarse regulando la concentración de reactivos.
- El poliestireno se encuentra disponible comercialmente.

El poliestireno funcionalizado con diversos grados de entrecruzamiento se utiliza como resina de intercambio iónico, soporte en síntesis de fase sólida, reactivo en síntesis orgánica, soporte para cromatografía o catálisis y como agente complejante para hidrometalurgia principalmente.

### 1.3.1 Síntesis del poliestireno modificado con grupos clorometilados (PSCM).

La clorometilación de poliestireno es la reacción más extensamente estudiada como base de la síntesis de resinas de intercambio iónico. Se han investigado dos métodos para clorometilar: la reacción del copolímero de estireno-divinilbenceno con paraformaldehído y cloruro de hidrógeno y la reacción del copolímero con clorometil metil éter en presencia de un catalizador como  $AlCl_3$  y  $ZnCl_2$ .<sup>12</sup>

Jones<sup>13</sup> llevó a cabo la clorometilación de poliestireno lineal utilizando para ello un catalizador de Friedel-Crafts como lo es el  $ZnCl_2$  anhidro y diclorometil éter como agente clorometilante, el cual tiene la ventaja de disolver tanto al poliestireno como al producto clorometilado. Se encontró que es difícil de controlar el entrecruzamiento durante la reacción debido a la fácil sustitución del cloro bencílico en el producto (figura 1.2):

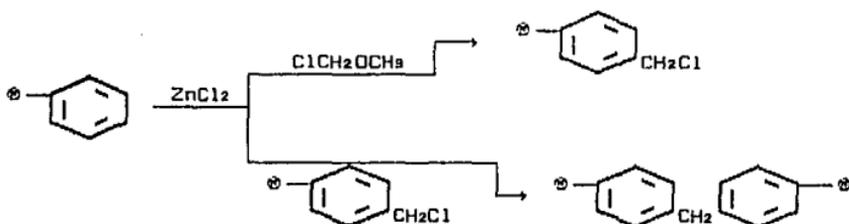


Figura 1.2

En el trabajo de Jones se realizó también un estudio sobre el aumento de viscosidad durante la reacción observándose gelación del polímero. El grado de funcionalidad alcanzado en 8 h fué de 16.7 %.

Pepper<sup>14</sup> realizó un estudio amplio sobre la clorometilación de poliestireno entrecruzado, utilizando una alquilación de Friedel y Crafts con clorometil metil éter en presencia de  $SnCl_4$  encontrando un alto grado de entrecruzamiento debido a las impurezas del clorometil metil éter.

Posteriormente Merrifield<sup>15</sup> utilizó un copolímero de estireno con 2 % de vinilbenceno para obtener el PSCM base. El copolímero se hizo reaccionar con una solución fría de clorometil metil éter y  $SnCl_4$  anhidro como catalizador. La funcionalidad obtenida fué de 22 % es decir 1.89 mmoles de  $Cl^-$  / g de polímero. Los parámetros de la

reacción se seleccionaron previamente con el fin de controlar el grado de entrecruzamiento en el polímero clorometilado, ya que el producto se usaría como soporte polimérico.

Sin embargo como el catalizador  $\text{SnCl}_4$  produce una reacción rápida y difícil de controlar cuando se requiere una baja funcionalidad, Feiberg<sup>16</sup> describió un nuevo método de clorometilación tomando para ello un copolímero de estireno-divinilbenceno (1 % de divinilbenceno) y utilizando como reactivos clorometil metil éter y una solución de cloruro de zinc en tetrahidrofurano. Los resultados mostraron que la reacción es más eficiente a 40 °C. El producto polimérico obtenido tuvo un grado de funcionalización de 0.11 mmol  $\text{Cl}^-$ / g de polímero, tal como se requería para emplearlo en la síntesis de algunos péptidos en fase sólida.

Otra modificación para la clorometilación fué la realizada por Sparrow<sup>17</sup>, quien empleó como agente clorometilante el clorometil etil éter y obtuvo un buen control en el grado de funcionalización usando cantidades variables de estearato de trifluoruro de boro como catalizador. Este método es ventajoso ya que el agente clorometilante se encuentra disponible comercialmente, se elimina la preparación de cloruro de zinc anhidro y es posible controlar un intervalo de clorometilación de acuerdo con las cantidades de catalizador utilizadas. Las funcionalidades obtenidas en este trabajo van de 0.10 a 0.6 meq de  $\text{Cl}^-$ / g de polímero, en aproximadamente 3 horas.

Fréchet<sup>18</sup> apoyó el uso del clorometil etil éter en la síntesis del polímero clorometilado, al realizar un estudio comparativo con los dos agentes clorometilantes: diclorometil éter y clorometil etil éter en presencia de tetracloruro de estaño. Se obtuvo una funcionalidad de 0.365 % para el primer agente y 0.205 % para el segundo.

La última modificación publicada para la clorometilación fué descrita por Itsuno<sup>19</sup>, quien hizo reaccionar tanto poliestireno entrecruzado

como lineal con trioxano y cloruro de trimetil silicio en presencia de tetracloruro de estaño usando cloroformo como disolvente; en este método se genera un complejo activo de formaldehído al ponerse el trioxano en contacto con el  $\text{SnCl}_4$  (figura 1.3), este complejo reacciona posteriormente con el cloruro de trimetil silicio para formar la especie clorometilante. La mayor ventaja de este proceso es que la reacción se desarrolla en el mismo matraz, es decir no se tiene contacto directo con el agente clorometilante evitando así el uso de reactivos cancerígenos.

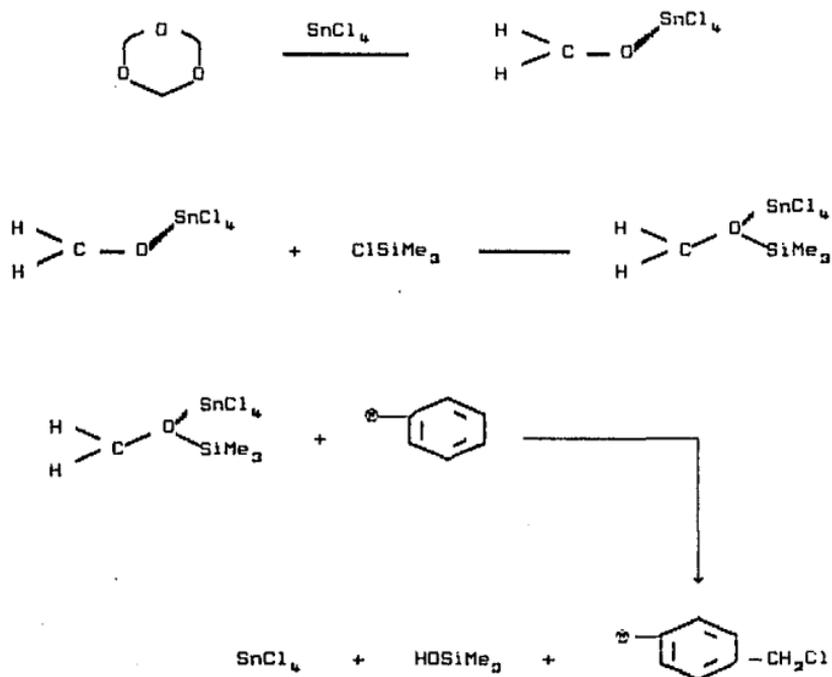


Figura 1.3

Itsuno y colaboradores hicieron pruebas utilizando copolímeros con diferente grado de entrecruzamiento y cantidades variables de disolvente y catalizador, determinando que es posible obtener polímeros lineales controlando las cantidades de catalizador.

### 1.3.2 Síntesis del poliestireno modificado con grupos hidroximetilos (PSHM).

Los polímeros que contienen grupos funcionales hidroximetilados se han preparado principalmente por la reducción de su correspondiente ácido carboxílico<sup>20</sup> o por la reacción de una resina clorometilada con acetato de potasio seguida por una hidrólisis<sup>21</sup>.

Otro método de obtención es el empleado por Fréchet<sup>18</sup>, quien utilizó como materia prima PSCM y lo sometió a dos reacciones consecutivas: la primera consistió en una sustitución nucleofílica utilizando como reactivo acetato de potasio en dimetilsulfóxido para obtener un polímero modificado con grupos acetilo, PSAC, (figura 1.4), la segunda reacción se realizó disolviendo el PSAC en una disolución de orto diclorobenceno y una disolución al 40 % de hidróxido de tetrabutilamonio, posteriormente se agregó acetato de potasio en disolución de hidróxido de potasio, la mezcla resultante se mantuvo en agitación constante por espacio de dos días a 85 °C. El PSHM mostró las bandas de 3460 y 3635  $\text{cm}^{-1}$  en su espectro de infrarrojo y una funcionalidad ácida de 2 %.

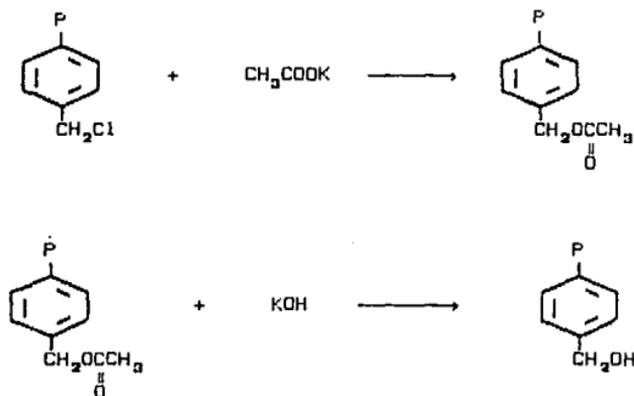


Figura 1.4

### 1.3.3 Síntesis del poliestireno modificado con grupos acetilo (PSAC).

Para obtener PSAC se puede llevar a cabo una acilación de Friedel-Crafts utilizando cloruro de aluminio anhidro como catalizador y cloruro de acetilo o anhídrido acético como agente acilante; estos reactivos producen una cetona sobre el anillo aromático que puede ser sujeta a ataques nucleofílicos, permitiendo así la introducción de otros grupos funcionales como son los ácidos carboxílicos principalmente<sup>12</sup>.

La acilación usualmente se lleva a cabo en disulfuro de carbono o nitrobenzeno, con el primero se han reportado productos vítreos parcialmente solubles<sup>20</sup>, en cambio con el nitrobenzeno se han obtenido mejores resultados ya que el complejo  $AlCl_3$ -nitrobenzeno en una disolución de nitrobenzeno es un catalizador efectivo<sup>22</sup>. Sin embargo cuando los polímeros se encuentran altamente entrecruzados se prefiere utilizar como disolvente disulfuro de carbono, ya que se obtiene un producto aparentemente más limpio y que requiere menos trabajo en los lavados que cuando se utiliza nitrobenzeno.

Letsinger<sup>20</sup> sintetizó el PSAC partiendo de un copolímero en rosetas (popcorns) de estireno y divinilbenzeno entrecruzado al 0.2%, utilizando cloruro de aluminio como catalizador, cloruro de acetilo como reactivo y nitrobenzeno como disolvente. Por otro lado Blankburn<sup>23</sup> utilizó el mismo copolímero pero en forma de perlas cilíndricas. Ambos copolímeros mostraron la absorción correspondiente al carbonilo de la cetona en  $1680\text{ cm}^{-1}$  y  $1685\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Los autores no describieron el grado de funcionalidad, pero de acuerdo a reacciones posteriores, el acetil poliestireno sintetizado por Blankburn tiene 33 % de funcionalidad aproximadamente.

Labana<sup>12</sup> describe un procedimiento propuesto por Fréchet, útil para la acetilación de poliestireno entrecruzado que involucra la reacción de una resina litiada con un exceso de cloruro de acetilo. Se obtuvieron mejores resultados agregando al cloruro de ácido una resina suspendida en THF. No se describieron los análisis del producto obtenido.

Por otro lado Ramírez<sup>5</sup> sintetizó el PSAC partiendo de poliestireno lineal y utilizando anhídrido acético como agente acilante, cloruro de aluminio como catalizador y disulfuro de carbono como disolvente; la funcionalidad obtenida fué de 90 % es decir 8.67 mmol de  $C=O/g$  de polímero y el espectro de infrarrojo presentó la banda del carbonilo en  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

En cuanto al mecanismo de reacción de acetilación<sup>24</sup>, se propone la formación de un complejo cuando se hace reaccionar el cloruro de acetilo o el anhídrido acético con el cloruro de aluminio anhidro (figura 1.5), el cual al desprender el anión correspondiente genera el ion acilonio que se estabiliza por resonancia.

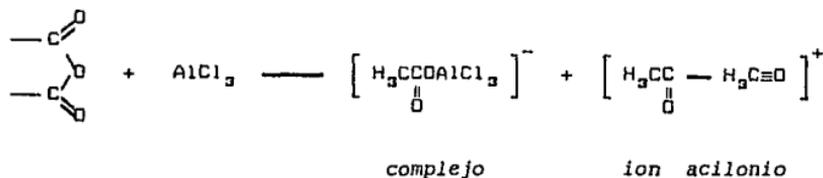


Figura 1.5

Como este catión es un electrófilo potente, se da una sustitución electrofílica aromática cuando reacciona con los electrones del anillo aromático, el producto que se origina es un complejo del acetil estireno con el cloruro de aluminio, al cual se le agrega agua al final de la reacción para hidrolizar el complejo obteniéndose el acetil estireno libre y las sales de aluminio hidratadas (figura 1.6).

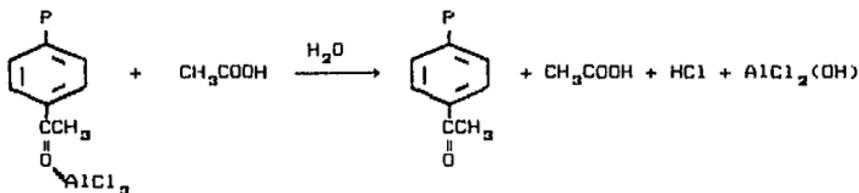
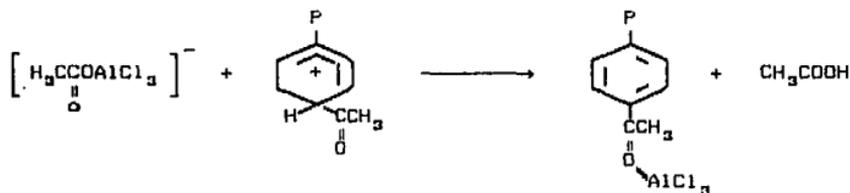
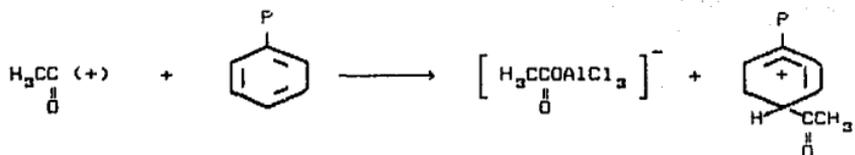


Figura 1.6

#### 1.3.4 Síntesis del poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA).

Existen siete rutas para obtener los PSCA:

Fyles y Leznoff<sup>25</sup> hicieron una litación directa de poliestireno entrecruzado con un complejo de n-BuLi y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, seguida de una carboxilación con dióxido de carbono. El proceso requirió un tiempo de reacción de 2 días a 60 °C, obteniéndose un producto insoluble con una funcionalidad de 2 %. La posición de la sustitución en la reacción es incierta, pero se sugiere una mezcla de 2 a 1 de meta:para sin litación en la cadena.

Una modificación a esta técnica fué descrita por Nemes<sup>26</sup>, quien utilizó una mezcla de 1:1 de BuLi-ter-BuOK en ciclohexano/hexano para la litación e hizo reaccionar el anión con dióxido de carbono para obtener el ácido carboxílico. Nemes obtuvo una funcionalidad de 6.38-6.57 mmol de ácido/g de polímero. El producto obtenido fué totalmente soluble, pero como la reacción de carboxilación es heterogénea, resulta difícil obtener un producto uniforme a bajos grados de carboxilación.

La segunda ruta la realizó Letsinger<sup>20</sup> por medio de la hidrólisis de una resina carboxamida obtenida por una reacción de Friedel y Crafts entre el cloruro de difenilcarbamilo y poliestireno entrecruzado utilizando nitrobenzono como disolvente. El producto obtenido tuvo una funcionalidad de 0.33 meq de ácido/g de polímero y contenía una cantidad considerable de impurezas debidas al polímero carboxamido que no reaccionó.

La tercera técnica también la propuso Letsinger<sup>20</sup> y fué corroborada por Blankburn<sup>23</sup>. Este método parte de un PSAC (obtenido por medio de una reacción de Friedel y Crafts), que se oxida con una solución de hipobromito de potasio, la cual se prepara a partir de bromo en exceso e hidróxido de potasio en una solución de dioxano, que al agregarse al poliestireno forma un ion carboxilato y un haloformo (figura 1.7). El polímero preparado por este método mostró 0.74 meq de ácido/g de polímero además de que fué uniforme y totalmente soluble, sin embargo se tiene la dificultad de que si el material es de bajo peso molecular se presentan reacciones de acoplamiento. Blankburn siguió la misma técnica pero utilizó como materia prima un poliestireno entrecruzado en forma de perla cilíndrica con mallas de 200-400 micrómetros y obtuvo un polímero de características similares al descrito por Letsinger pero con una funcionalidad ácida de 2.75 meq de ácido/g de polímero.

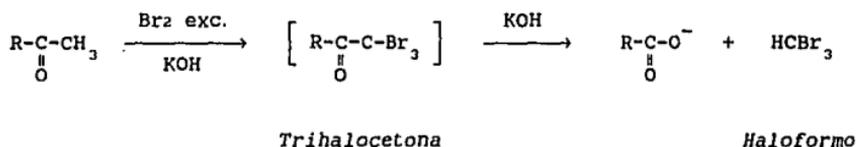


Figura 1.7

Ramírez<sup>5</sup> desarrolló una modificación a la técnica anterior utilizando un PSAC lineal al 90 % como materia prima (obtenida por una reacción de Friedel y Crafts en disulfuro de carbono) y oxidándola con hipoclorito de sodio al 400 % en exceso, obteniendo una funcionalidad de 2.35 meq de ácido/g de polímero. El producto obtenido fué uniforme, totalmente soluble y de coloración blanca.

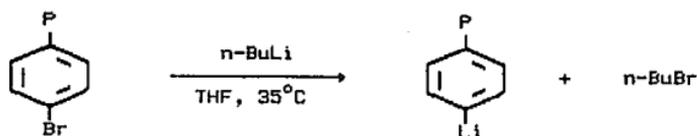
Niwa y Hayashi<sup>27</sup> desarrollaron el cuarto método de obtención del PSCA, mediante una polimerización por radicales libres utilizando poliestireno como materia prima, ácido mercaptoacético como agente de transferencia y ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) como iniciador. La funcionalidad del polímero carboxilado fué uniforme pero no está descrito el grado de funcionalización, ya que lo utilizaron como intermediario para producir un poliestireno monobromado.

La siguiente técnica la realizaron Brockman y Eisenberg<sup>28</sup>; quienes partieron de un copolímero de estireno con 14 % mol de p-bromo estireno, el cual se hizo reaccionar con n-BuLi en una disolución de benceno/éter seguida de una carboxilación en fase dispersa en benceno con dióxido de carbono, posteriormente se agregó ácido clorhídrico para formar el ácido correspondiente (figura 1.8). Esta técnica tiene la ventaja de que la posición del grupo funcional es siempre en para. La preparación del copolímero tarda 35 h de reacción, la posterior oxidación tarda 7 h y se requieren condiciones drásticas de reacción (-40 °C).

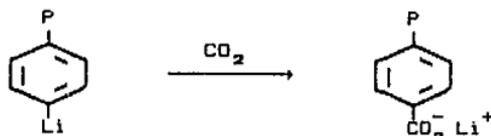
O'Brien<sup>29</sup> desarrolló la sexta técnica partiendo de p-bromo poliestireno funcionalizado al 31 % haciéndolo reaccionar con un agente altamente reactivo de calcio la mezcla resultante se agitó por espacio de 36 h a temperatura ambiente, posteriormente hizo pasar una corriente de dióxido de carbono gaseoso a la mezcla a -45 °C durante 2 h, a 0°C por 1 h y a temperatura ambiente por 1 h. El producto mostró las bandas correspondientes al grupo carbonilo y reveló una funcionalidad ácida de 21.11 %.

La última técnica la desarrollaron Tomita y Register<sup>30</sup>, quienes realizaron una copolimerización directa de estireno con ácido 4-vinilbenzoico en THF como disolvente. La funcionalidad máxima obtenida fué de 7.4 %, el producto fué uniforme y totalmente soluble.

Litaci3n:



Carboxilaci3n:



Acidificaci3n:

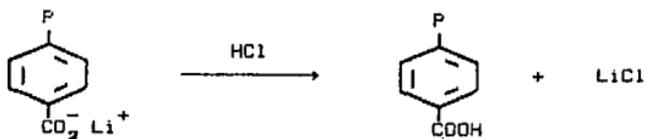


Figura 1.8

### 1.3.5 Síntesis del poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU).

Ramírez<sup>5</sup> sintetizó el PSSU a partir de un poliestireno lineal de  $M_n = 80,000$  con un equivalente de anhídrido succínico a través de una reacción de acilación de Friedel y Crafts, utilizando como catalizador 2.1 equivalentes de cloruro de aluminio anhidro y disulfuro de carbono como disolvente (figura 1.9). El tiempo de reacción fué de 2 h y obtuvo un producto con 32 % de funcionalidad que mostró las bandas de  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al hidroxilo del ácido,  $1732\text{ cm}^{-1}$  que es la banda del carbonilo del ácido y  $1682\text{ cm}^{-1}$  la cual representa el carbonilo de la cetona.

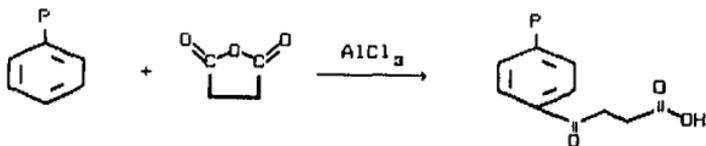


Figura 1.9

El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente (figura 1.10):

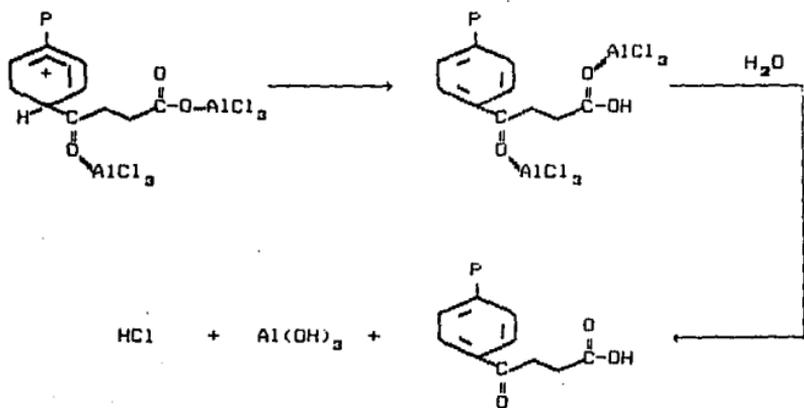
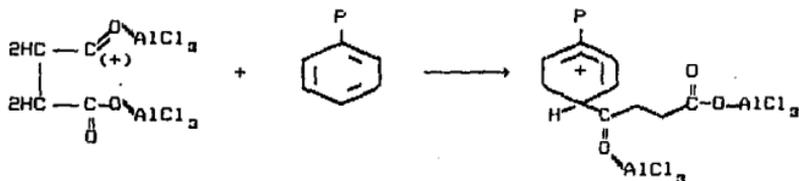
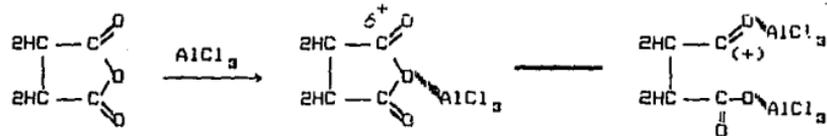


Figura 1.10

OB ET VO  
J S  
I

The text 'OB ET VO' is rendered in a bold, sans-serif font. Below the letters, there are decorative, hand-drawn flourishes. A line starts under 'O', arches over 'B', and then descends to form a hook under 'E'. Another line starts under 'E', arches over 'T', and descends to form a hook under 'V'. A third line starts under 'V', arches over 'O', and descends to form a hook under 'S'. A final line starts under 'S' and arches to the right, ending in a solid black dot. The letters 'J' and 'I' are positioned below the 'E' and 'V' respectively, appearing to be part of the decorative structure.

## 2.- OBJETIVOS

Este trabajo forma parte del macroproyecto "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería vía Extrusión Reactiva", desarrollado en la Facultad de Química con el apoyo financiero de CONACYT y grupo IRSA.

Existe gran interés en evaluar poliestirenos carboxilados como compatibilizantes de mezclas de poliestireno con otros polímeros que tengan grupos capaces de interactuar químicamente con el grupo carboxilo.

Por lo que habrá de:

- 1.- Estudiar los métodos de síntesis de poliestireno carboxilado ya descritos y/o proponer nuevos métodos, con el fin de seleccionar el mejor, con base en su funcionalidad técnica y económica.
- 2.- Determinar la cinética de las reacciones y observar la influencia de diferentes factores sobre la funcionalidad del polímero obtenido.
- 3.- Una vez optimizado el método seleccionado, escalar para obtener hasta 100 gramos de cada uno de los productos.
- 4.- Evaluar la utilidad de los polímeros obtenidos como compatibilizantes de mezclas.

RE UL AD S  
S T O

A stylized representation of the word "RESULTS". The letters are arranged in two rows: "RE UL AD S" on top and "S T O" below. Curved lines connect the letters in a continuous path from left to right, ending in a solid black dot at the top right.

Y

DI CU IO  
S S N

A stylized representation of the word "DISCUSSION". The letters are arranged in two rows: "DI CU IO" on top and "S S N" below. Curved lines connect the letters in a continuous path from left to right, ending in a solid black dot at the top right.

### 3.- DISCUSION Y RESULTADOS

El macroproyecto "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería vía Extrucción Reactiva" financiado por grupo IRSA-CONACYT-UNAM, cuenta con la participación de diversas instituciones educativas y tiene entre sus objetivos la obtención de compatibilizantes de mezclas<sup>9</sup>.

Se puede prever que los compuestos carboxilados, con bajo contenido de grupos carboxilo<sup>1</sup> podrían ser buenos compatibilizantes de mezclas, ya que los grupos polares o iónicos (en el caso de las sales de ácidos carboxílicos), pueden formar:

- Uniones de tipo covalente o iónico con los grupos funcionales como los alcoholes o aminas.
- Puentes de hidrógeno con los grupos funcionales.
- Interacciones ion-ion (transferencia de un protón ácido a un grupo básico).
- Interacciones ion-dipolo en donde el grupo iónico puede ser un ácido o su sal.

Puede predecirse que en la extrusión, los poliestirenos funcionalizados con grupos carboxilo y succinilo podrían ser compatibilizantes de poliamidas, poliésteres o polialcoholes y otros polímeros aromáticos.

En este trabajo se propuso estudiar dos poliestirenos funcionalizados: uno con el carboxilo directamente unido al anillo aromático y el otro con una cadena alifática de tres carbonos separando al grupo carboxilo de la cadena aromática (PSSU), para lo

cual se propuso inicialmente el siguiente esquema general (figura 3.1):

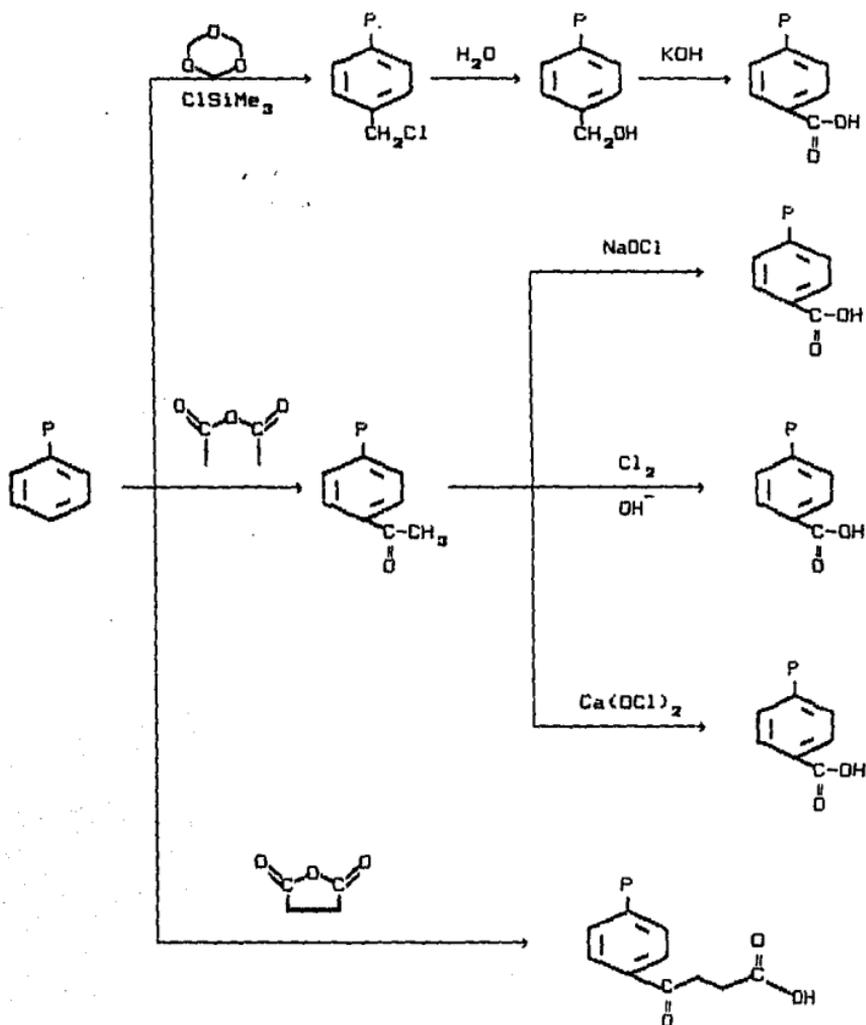


Figura 3.1

### 3.1.- RESULTADOS DE LA SINTESIS

#### 3.1.1 SINTESIS DEL POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS CARBOXILO (PSCA).

La revisión bibliográfica para la obtención del PSCA mostró que existen un gran número de trabajos, que describen la obtención de polímeros carboxilados entrecruzados, ya que éstos son la base de las resinas de intercambio iónico y soportes poliméricos.

Las técnicas de síntesis descritas se dividen en dos grupos: el primero implica una polimerización o copolimerización utilizando monómeros carboxilados y agentes de transferencia de cadena como está descrito por Niwa<sup>27</sup> y Tomita<sup>30</sup>. En el otro grupo se introduce la funcionalidad en polímeros existentes como lo describen Ramírez<sup>5</sup>, Letsinger<sup>20</sup>, Blankburn<sup>23</sup>, Fyles<sup>25</sup>, Nemes<sup>26</sup>, Brockman<sup>28</sup> y O'Brien<sup>29</sup>.

En este trabajo se decidió partir de polímeros comerciales e introducir la funcionalidad por medio de una modificación química. Se seleccionó un poliestireno lineal de  $M_n = 80,000$  proporcionado por Grupo IRSA.

El PSCA que se deseaba obtener debía cumplir con las siguientes características<sup>8</sup>:

- Ser un producto de funcionalidad uniforme y totalmente soluble.
- Tener una funcionalidad ácida menor del 15 % para que funcionara como un agente compatibilizante adecuado.
- Su síntesis debía ser económicamente rentable.

- Los tiempos de reacción para su obtención debían ser cortos.

La mayoría de los métodos de funcionalización de poliestireno con grupos carboxilo se han estudiado con poliestirenos entrecruzados. Para introducir el grupo carboxilo se usa ya sea un poliestireno litiado haciéndolo reaccionar con dióxido de carbono<sup>25,26</sup>, un p-bromo poliestireno haciéndolo reaccionar con un agente reactivo de calcio<sup>29</sup>, un uretano (obtenido por reacción de poliestireno con cloruro de difenilcarbamil) que se hidroliza con agua, y un polímero acetilado que se oxida con un halógeno en medio básico.<sup>5,20,23</sup>

Basándose en que los tiempos de reacción son muy largos y en que las condiciones de reacción son difíciles de alcanzar en la industria, se descartaron los métodos de Letsinger<sup>20</sup>, Fyles<sup>25</sup>, Nemes<sup>26</sup>, Brockman<sup>28</sup> y O'Brien<sup>29</sup>. Por otro lado Blankburn<sup>23</sup> describe la imposibilidad de obtener un bajo porcentaje de funcionalización por el método descrito por él debido a que se presentan reacciones colaterales. Sin embargo el trabajo desarrollado por Ramírez<sup>5</sup> cumple con la mayoría de las condiciones establecidas, por lo que se decidió usar una acilación de Friedel-Crafts para producir un intermediario (PSAC), que posteriormente fué oxidado.

Se propuso como un método alternativo para la síntesis del PSAC la hidrólisis y posterior oxidación del PSCM, el cual se preparó con éxito anteriormente<sup>5</sup> de acuerdo a la técnica propuesta por Itsuno<sup>19</sup>.

Se estudiaron las dos propuestas para obtener el PSAC y se realizó una evaluación económica. El costo estimado de los polímeros base (PSAC y PSCM) de acuerdo a los precios del Chemical Marketing Reporter del 10 de enero de 1994 y basados en los métodos descritos es de:

PSAC	145.6 USD/kg
PSCM	22.1 USD/kg

Como el PSCM puede obtenerse con un costo 6.6 veces menor que el PSAC, se inició este trabajo con el estudio de la síntesis del PSCA tomando como base al poliestireno modificado con grupos clorometilo.

Ruta 1. Síntesis del PSCA  
a partir del PSCM.

Los métodos descritos para la obtención del PSCM se basan principalmente en la reacción del copolímero de estireno con un agente clorometilante en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts.

Del análisis realizado a las diferentes modificaciones existentes en la literatura para la síntesis del poliestireno modificado con grupos clorometilo<sup>13,15-18</sup>, se concluyó que el principal problema es el entrecruzamiento del polímero debido a la alta reactividad del cloro bencílico<sup>13</sup>. Sin embargo la técnica descrita por Itsuno<sup>19</sup>, quien llevó a cabo la reacción de clorometilación utilizando un complejo activo de formaldehído generado "in situ", tiene como principal ventaja no presentar un alto grado de entrecruzamiento en el polímero aún cuando se utiliza poliestireno lineal. Debido a que el último método resulta ventajoso, en este trabajo se hizo uso de esta técnica.

Al realizar la clorometilación usando la técnica descrita por Itsuno se obtuvo un producto poroso de color blanco, con un grado de funcionalidad de 20.68 % (1.988 mmol de  $\text{Cl}^-/\text{g}$  de polímero), determinado por el "Método de Volhard"<sup>32</sup>, en el cual se hace reaccionar una muestra del polímero con un exceso de nitrato de plata, que se titula por retroceso con una solución de tiocianato de potasio utilizando una solución de nitrato de fierro al 40 % en agua como indicador.

El PSCM tiende a descomponerse ya que pierde cloro en presencia de humedad formando ácido clorhídrico, por esta razón son muchas veces inconsistentes los análisis de Tg y RMP, sin embargo en el espectro 3 es posible observar la banda de  $756\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del enlace carbono-cloro.

Considerando la funcionalización de 20.68 % obtenida en el PSCM, se procedió a buscar un método para hidrolizarlo:

Una alternativa fué el trabajo de Fréchet<sup>18</sup> quien realizó una sustitución nucleofílica con acetato de potasio seguida de una hidrólisis, produciendo un poliestireno modificado con grupos hidroxiletilo (PSHM) con 2 % de funcionalidad.

Otra alternativa que se propone es hacer reaccionar el PSCM con agua para formar el PSHM.

Debido principalmente a razones económicas y a que la sustitución del cloro bencílico por el grupo hidroxilo podría ser prácticamente inmediata<sup>33</sup>, se consideró la posibilidad de hacer la hidrólisis con agua inmediatamente después de obtener el PSCM. Así mismo se estudió la posibilidad de hacer la oxidación del PSHM sin aislarlo y se encontraron principalmente dos alternativas:

La primera descrita por Meyers<sup>34</sup>, quien hizo reaccionar un alcohol bencílico con hidróxido de potasio en presencia de terbutanol y

agua, utilizando como disolvente  $\text{CCl}_4$  y la segunda desarrollada por Sala<sup>35</sup>, quien realizó la oxidación de un alcohol bencílico con permanganato de tetrabutilamonio utilizando cloroformo como disolvente, en esta técnica es necesario preparar el oxidante a partir de carbonato de potasio y una solución de sulfato de cerio en piridina con agitación constante por espacio de 24 h.

Al confrontar las técnicas anteriores, se observó que la segunda requiere de un agente oxidante con pureza analítica el cual necesita para su preparación un largo tiempo de reacción además de que se descompone con facilidad, por lo tanto el primer método resultó más atractivo. Se llevó a cabo la oxidación "in situ" del PSHM por el método de Meyers<sup>34</sup> y se obtuvo un sólido ligero de color blanco que no presentó en el espectro 4 la banda de absorción del carbonilo ( $1682 \text{ cm}^{-1}$ ), ni la del grupo hidroxilo ( $3448 \text{ cm}^{-1}$ ), por lo que se concluyó que la funcionalidad ácida era nula.

Se pensó que los resultados obtenidos en la reacción de carboxilación se debían a reacciones colaterales originadas durante la hidroximetilación, puesto que se agregó una solución al 50 % de metanol en agua para hidrolizar y el metanol posiblemente compitió con el agua formando un eter en el producto (figura 3.2), sin embargo esta hipótesis se descartó al analizar el espectro de RMP (espectro 5), el cual no mostró el desplazamiento químico de protones unidos al metóxilo ni al cloro, lo que indicó que el polímero estaba entrecruzado.

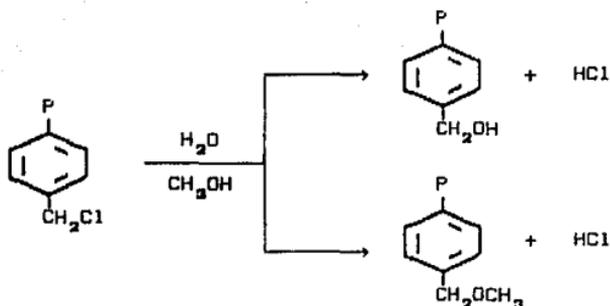


Figura 3.2

Por lo tanto se hizo uso de la segunda ruta de carboxilación, partiendo del poliestireno modificado con grupos acetilo.

Ruta 2. A partir de poliestireno modificado con grupos acetilo (PSAC).

En la literatura se ha descrito la obtención de PSAC utilizando poliestirenos entrecruzados, por medio de una acilación de Friedel-Crafts<sup>5, 20, 23</sup>.

Analizando las técnicas descritas para la acilación de poliestireno se optó por la desarrollada por Ramírez<sup>5</sup>, ya que el uso del anhídrido acético resulta económicamente atractivo, sin embargo se utilizó

nitrobenceno en lugar de disulfuro de carbono como disolvente, debido a que:

- El disulfuro de carbono tiende a inflamarse debido a la reacción exotérmica que se genera al agregar agua para hidrolizar el complejo de cloruro de aluminio con el PSAC.
- El nitrobenceno disuelve mejor los poliestirenos lineales<sup>12</sup>.
- El complejo nitrobenceno-cloruro de aluminio actúa como un catalizador de gran eficiencia en reacciones de Friedel y Crafts<sup>22</sup>.

Para optimizar la obtención de PSAC se decidió iniciar el proceso repitiendo la técnica de Ramírez<sup>5</sup>, modificando la temperatura de la reacción de 46.3 °C (temp. de ebullición del disulfuro de carbono), a 1 h a 45 °C y 1 h a 70°C con el fin de minimizar los costos, además que no es posible llevar la mezcla a reflujo por el elevado punto de ebullición del nitrobenceno (210.9 °C), lo que implicaría la descomposición del polímero.

En el experimento 1.1 se usó la cantidad estequiométrica de reactivo acilante (anhídrido acético) y 2.1 equivalentes de catalizador (AlCl<sub>3</sub> anhidro), pues se sabe que se requieren dos moles de cloruro de aluminio para coordinarse con los dos grupos acilo presentes en una mol de anhídrido acético y con el grupo acilo presente en el producto<sup>36</sup>.

El producto sólido de color crema, ocluyó grandes cantidades de nitrobenceno por lo que fué necesario redisolverlo en diclorometano y reprecipitarlo dos veces con etanol en agitación constante para purificarlo. La cuantificación de los grupos acilo se basó en el estudio de infrarrojo desarrollado por Ramírez<sup>5</sup>, quien obtuvo una curva patrón para el PSAC graficando la relación del logaritmo del % de las absorbancias de la vibración longitudinal del enlace

carbono-carbono ( $1492\text{ cm}^{-1}$ ) del poliestireno y la vibración longitudinal del grupo carbonilo ( $1682\text{ cm}^{-1}$ ) corespondiente a la cetona en función de la concentración de grupos acilo (gráfica 16). La funcionalidad obtenida fué 33.97 % (espectro 6); este porcentaje de funcionalización es mucho menor al descrito (90 %) por Ramírez<sup>5</sup>.

Como se deseaba utilizar el poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA) como compatibilizante de mezclas, se requería obtener un polímero con una funcionalización ácida no mayor al 15 %, ya que la presencia de grupos funcionales en baja proporción modifica de manera notable el comportamiento termo-mecánico del material respecto a su homólogo sin funcionalizar. Se realizó por lo tanto el experimento 1.2 tomando solo las cantidades necesarias para funcionalizar hasta un 15 %. El análisis del producto (espectro 7), mostró una funcionalidad nula.

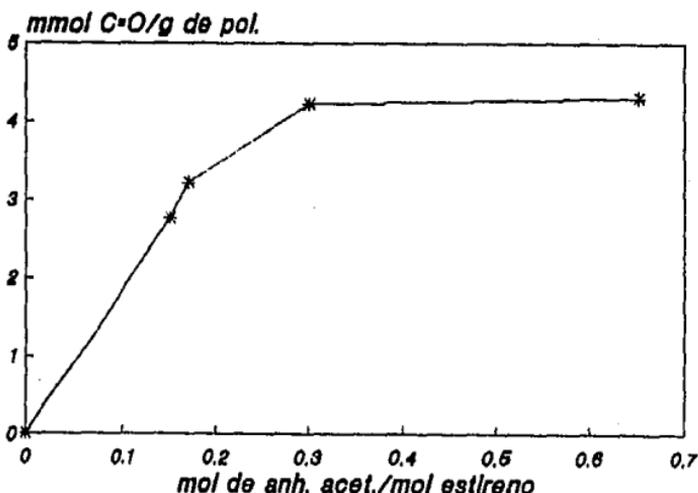
La baja funcionalidad obtenida en los experimentos anteriores en donde se habían cuidado las condiciones necesarias para llevar a cabo con éxito la reacción de acilación de Friedel-Crafts, indicaron la presencia de humedad cuya única fuente podía ser el disolvente. Una destilación simple del nitrobenzeno usado en el laboratorio mostró que tenía 1 % de agua, por lo que en los experimentos posteriores se destiló el nitrobenzeno utilizado para la reacción.

En el experimento 1.3 se usaron 0.65 de mol de anhídrido acético por mol de estireno conservando su relación con respecto al catalizador (2.1 equivalentes). El producto obtenido fué más soluble que los anteriores y la cuantificación de grupos acilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) mostró que contenía 4.3 mmol de grupo  $\text{C}=\text{O}$  por gramo de polímero (44.72 %), lo que confirmó que la presencia de pequeñas cantidades de agua en los experimentos 1.1 y 1.2 es determinante en la disminución de la funcionalidad del polímero obtenido.

En los siguientes experimentos se modificó solamente la cantidad de anhídrido acético conservando su relación de 2.1 equivalentes con respecto al cloruro de aluminio. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1 :

Exp.	Mol de anh. acet. por mol de estireno	Cuantificación mmol C=O/g pol.	% de funcionalidad
1.3	0.650	4.3000	44.72
1.4	0.300	4.2202	43.89
1.5	0.170	3.2125	33.41
1.6	0.150	2.7500	28.60

Como se puede observar en la tabla, la disminución en las cantidades de reactivos no influye proporcionalmente sobre el grado de funcionalización. La representación gráfica de las mmol de C=O en el polímero en función de las mmol de reactivo (gráfica 1) muestra que la reacción tiene un límite para funcionalizarse. Es notable que una mol de anhídrido acético proporciona dos grupos acilo para la funcionalización, ya que en reacciones de acilación de Friedel-Crafts se usa generalmente una relación 1:1 de anhídrido a sustrato.



GRAFICA No. 1 Funcionalidad con respecto al reactivo acilante para el PSAC.

Debido a que la reacción de oxidación del producto acetilado resultó difícil de lograr cuantitativamente, se decidió no bajar el grado de acetilación y trabajar con una funcionalidad de 40 % de grupos acetilo para mejorar los resultados de la reacción de oxidación del PSAC. Se seleccionó por lo tanto el experimento 1.4 (espectro 8), que utiliza cantidades pequeñas de reactivo (0.8 ml de anhídrido acético) y proporciona el producto adecuado para continuar con el estudio. Un análisis de resonancia magnética protónica (espectro 9), reveló en el producto la presencia de los metilos del grupo funcional.

La temperatura de transición vítrea del polímero obtenido en el experimento 1.4 tuvo un aumento de solo 1 °C con respecto a la temperatura de transición vítrea del poliestireno.

#### OXIDACION DEL POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS ACETILO (PSAC)

Técnica 1. Utilizando hipoclorito de sodio.

Ramírez<sup>5</sup> sintetizó el poliestireno modificado con grupos carboxilo partiendo de un PSAC lineal por dos rutas:

- La primera se basó en la técnica descrita por Blankburn<sup>23</sup>, utilizando como oxidante una solución de hipobromito de potasio al 50 % en exceso en dioxano y obtuvo 23.92 % de funcionalización.
- La segunda fué una modificación a la técnica anterior, en la que se utilizó como oxidante una solución comercial de hipoclorito de sodio comercial (6 % de cloro activo) con un 50 % de exceso en dioxano. La funcionalización ácida obtenida fué de 19.03 %.

Nuevamente por consideraciones económicas se eligió la técnica de oxidación con hipoclorito de sodio para optimizar la obtención del

PSCA, ya que comparando los costos del bromo y cloro, el primero es 9.5 veces más caro que el cloro.<sup>37</sup>

Br<sub>2</sub>: 2.7122 USD/kg.

Cl<sub>2</sub>: 0.2867 UDS/kg.

La reacción que se lleva a cabo utilizando hipoclorito de sodio es la siguiente (figura 3.3):

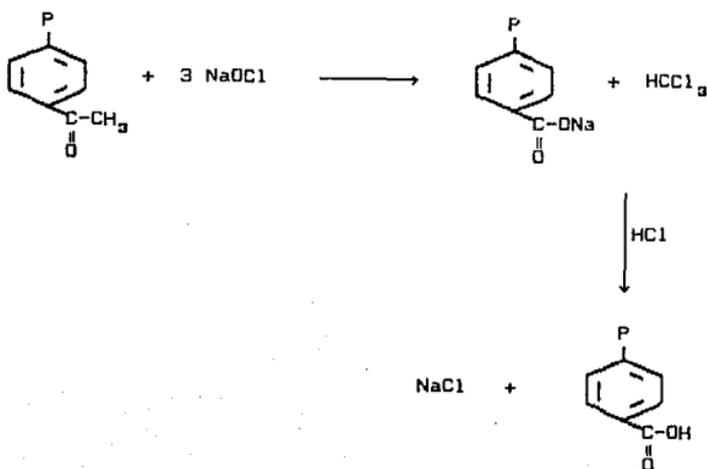


Figura 3.3

Se sabe que el hipoclorito de sodio al disolverse en agua se convierte en ácido hipocloroso<sup>38</sup> (figura 3.4), el cual es un ácido débil con una constante de disociación pequeña ( $\approx 10^{-18}$ ) y que tiene la característica de que el cloro funciona con un estado de oxidación de 1<sup>+</sup>.

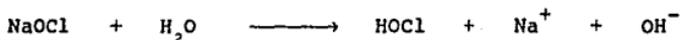


Figura 3.4

Para esta reacción se puede proponer el siguiente mecanismo<sup>24</sup> (figura 3.5):

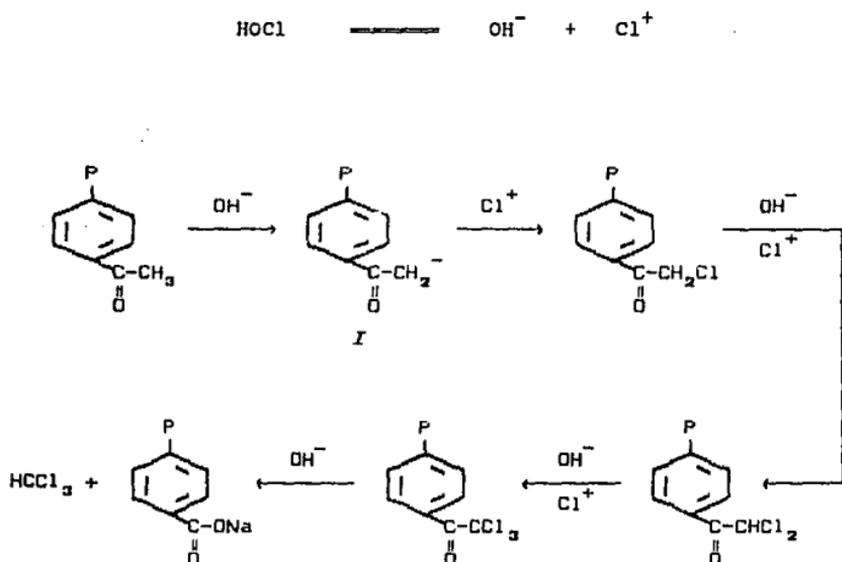


Figura 3.5

Como se observa en la figura 3.5, al hacer reaccionar tres moles hipoclorito de sodio en un medio básico se forma el tricloroacetil estireno, que posteriormente reacciona con la base formando la sal de estireno carboxilado. El carbanión más difícil de formar es el carbanión I, que reacciona inmediatamente con el cloro presente en la solución.

Se realizaron un total de tres experimentos para intentar obtener una funcionalización adecuada (se deseaba 15 %), obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.2.

TABLA 3.2				
Exp.	% de NaOCl en exceso	Cuantificación meq H <sup>+</sup> /g pol.	% de func.	Condiciones de reacción
2.1	300	0.1115	1.16	1h a Ta, 2h a 45°C
2.2	400	0.1154	1.20	1h a Ta, 2h a 45°C
2.3	1200	0.1625	1.69	1h a Ta, 3h a 45°C

En el desarrollo de la reacción se observó que a pesar de que el reactivo oxidante en solución acuosa se agregó lentamente, con agitación vigorosa y constante, había precipitación del cetopolímero lo que evitaba un buen contacto entre éste y el reactivo.

Al terminar la reacción que tenía pH = 14, se acidificó la solución con el fin de transformar la sal polimérica en ácido y finalmente se terminó de precipitar el polímero con agua. El producto resultó ser

soluble en etanol y acetona por lo que la purificación del sólido se llevó a cabo mediante redisolución en dioxano. La cuantificación de los grupos ácidos en el polímero, se realizó por titulación ácido-base<sup>39</sup>, la cual consistió en llevar a reflujo por espacio de dos horas una muestra del PSCA disuelto en xileno saturado con agua y se hizo reaccionar con un exceso de hidróxido de potasio en etanol, posteriormente se tituló por retroceso con ácido clorhídrico en isopropanol utilizando como indicador azul de bromotimol en dimetilformamida (DMF).

Los resultados mostraron que un gran exceso de hipoclorito de sodio no aumenta proporcionalmente el grado de funcionalización, debido a que al incrementar la cantidad de solución acuosa se eleva considerablemente el volumen de agua impidiendo la homogenización de la mezcla, aún cuando en el experimento 2.3 se aumentó el tiempo de reacción a 1 h con el fin de tener un mayor contacto entre los reactivos.

Los infrarrojos de estos tres experimentos son muy parecidos y están representados por el espectro 10, el cual muestra las bandas de absorción correspondientes a la vibración débil del grupo hidroxilo ( $3448\text{ cm}^{-1}$ ), la muy débil del carbonilo del ácido alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$  y la vibración del grupo cetona que no se oxidó ( $1682\text{ cm}^{-1}$ ).

Sobre el producto del experimento 2.2 se hicieron los análisis de temperatura de transición vítrea, el termograma 2 mostró una Tg de  $107.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que como se observa no aumentó considerablemente con respecto a la del poliestireno sin funcionalizar. Esto también indicó un bajo porcentaje de grupos ácidos en el polímero.

Al confrontar los resultados de este trabajo con los obtenidos por Ramírez<sup>5</sup>, se encontró que la técnica que utilizó ésta para cuantificar los grupos ácidos fué incorrecta, ya que el dioxano usado como disolvente se descompone al llevarlo a reflujo con KOH/EtOH, ocasionando así un aumento en el gasto del hidróxido de potasio.

Debido a que con esta técnica no se registraron los resultados deseados se decidió modificar la técnica descrita para evitar el alto contenido de agua en la reacción.

### Técnica 2. Empleando cloro gas.

Ya que se propuso como hipótesis que el principal problema en la oxidación con la solución comercial de hipoclorito de sodio es el exceso de agua, se pensó en usar una corriente de cloro gaseoso en exceso haciéndolo pasar sobre el polímero disuelto en una solución de dioxano con sosa, agitando vigorosamente. El esquema de reacción es el siguiente (figura 3.6):

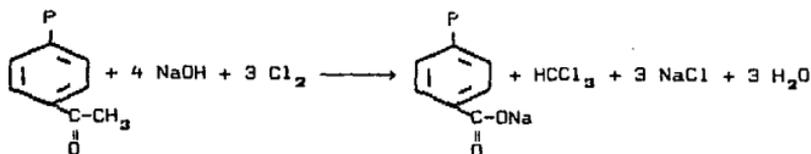


Figura 3.6

En el transcurso de la experimentación se observó la precipitación gradual de un sólido de color blanco que dificultaba la agitación,

una vez concluido el tiempo de reacción se procedió a acidular, precipitar, lavar y cuantificar los grupos ácidos. Al analizar el espectro de infrarrojo 11, se observó la banda de  $1622\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la señal del carboxilato que indicó la presencia de la sal del PSCA, por lo que fué necesario purificar nuevamente el polímero.

Se hicieron tres experimentos obteniéndose los siguientes resultados (tabla 3.3):

Exp.	% de $\text{Cl}_2$ en exc.	Cuantificación meq $\text{H}^+$ /g pol.	% de func.	Condiciones de reacción
3.1	300	0.0707	0.74	1h a Ta, 2h a $45^\circ\text{C}$
3.2	1000	0.4212	4.38	1h a Ta, 2h a $70^\circ\text{C}$
3.3	gran exc.	0.4663	4.85	1h a Ta, 30min a $70^\circ\text{C}$

Como se puede observar, en el experimento 3.1 en el que se hizo pasar un 300 % en exceso de cloro gas a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción que el experimento 2.1, se obtuvo una funcionalización casi nula.

El cloro utilizado en esta experimentación se produjo en el laboratorio a partir de la reacción de permanganato de potasio con ácido clorhídrico concentrado considerando que 1 g de  $\text{KMnO}_4$  y 6.2 ml de  $\text{HCl}$  producen 1.12 g de  $\text{Cl}_2$ .<sup>40</sup>

Tomando como hipótesis que el flujo de gas fué muy alto en el experimento anterior, lo que impidió que el gas cloro hiciera contacto con el polímero, se planteó el experimento 3.2, modificando las condiciones de reacción a 70 °C las dos últimas horas, aumentando el exceso de cloro a 1000 % y tratando de controlar una producción lenta de cloro de manera que permaneciera el mayor tiempo posible en contacto con el polímero, esto se logró añadiendo el HCl gota a gota. La funcionalidad aumentó (4.38 %) y el análisis de infrarrojo (espectro 12), mostró claramente las bandas características del PSAC: la de 3440  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo hidroxilo y la sobreposición de la banda de C=O del ácido sobre la banda de 1682  $\text{cm}^{-1}$  del grupo acilo que no se oxidó.

El experimento 3.3, en el cual se manejó un gran exceso de cloro gaseoso en una corriente lenta directamente de un tanque comercial durante una hora con treinta minutos, dió como resultado la completa precipitación de la sal polimérica. Como no fué posible continuar la experimentación ya que la agitación no era eficiente, se cuantificó la funcionalidad del polímero obtenido (4.85 %).

La precipitación del polímero en el último experimento que se debe probablemente a la presencia del carboxilato se consideró como el factor que impide una total transformación del PSAC al poliestireno modificado con grupos carboxilo.

Considerando los resultados obtenidos, especialmente la pérdida de cloro que necesariamente se tiene en estos experimentos, se propuso un nuevo método con un bajo contenido de agua y pequeñas cantidades de cloro que permitieran una oxidación eficiente.

### Técnica 3. Utilizando hipoclorito de calcio.

El hipoclorito de calcio sólido (65 % de cloro activo) podría ser una buena alternativa para producir cloro en pequeñas cantidades que se tendrían disponibles una vez iniciada la reacción y formado el carbanión; por otro lado el hipoclorito de calcio se encuentra comercialmente a un bajo costo (2.14 USD/kg)<sup>37</sup>.

Se realizaron un total de siete experimentos con hipoclorito de calcio intentando obtener una funcionalidad igual o mayor a 4.85 % que fué la mayor funcionalización alcanzada hasta ese momento. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.4:

Exp.	% de exceso de Ca(OCl) <sub>2</sub>	Cuantificación meq H <sup>+</sup> /g pol.	% de func.	Condiciones de reacción
4.1	1000	0.1606	1.67	1h a Ta, 1h a 70°C
4.2	1000	0.1962	2.04	1h a Ta, 1h a 45°C
4.3	1000	0.2135	2.22	2h a 45°C
4.4	1000	0.2962	3.08	1h a Ta, 2h a 45°C
4.5	1000	0.4250	4.42	1h a Ta, 2h a 45°C y 2h a 60°C
4.6	1000	0.4289	4.46	1h a Ta, 2h a 45°C, 2h a 60°C, 2h a 70°C
4.7	500	0.4039	4.20	1h a Ta, 2h a 45°C y 2h a 60°C

NOTA: la temperatura promedio considerada como ambiente es de 20°C.

Los experimentos se llevaron a cabo inicialmente con un 1000 % en exceso de hipoclorito de calcio sólido (0.0531 mol), el cual se agregó a la solución polimérica desde el inicio de la reacción; después de transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se aciduló y el polímero se precipitó y lavó del modo ya descrito.

En el primer experimento se trabajó en las mismas condiciones de reacción del experimento 3.2 efectuado con cloro gas, sin embargo después de dos horas de reacción la temperatura se elevó abruptamente y se evaporó el disolvente, por lo que no fué posible continuar con el experimento. La cuantificación de grupos ácidos resultó menor a la esperada (1.67 %).

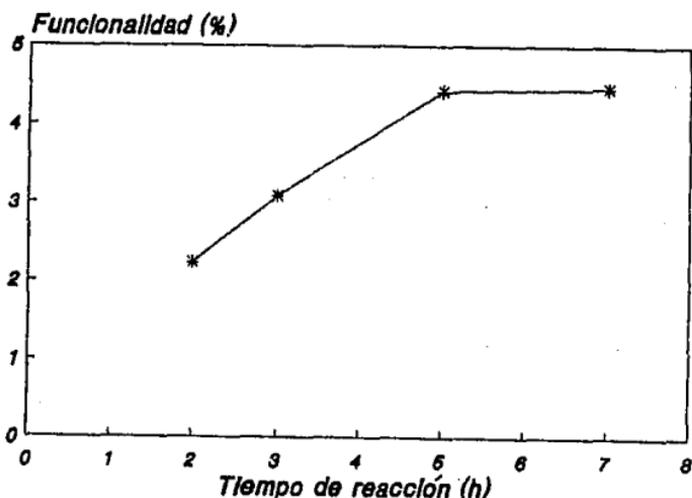
Un experimento de descomposición de hipoclorito de calcio en dioxano, mostró que a 50 °C se desprende cloro y se eleva rápidamente la temperatura de la mezcla hasta ebullición del disolvente.

Tomando como base lo anterior, se modificaron las condiciones de reacción (experimento 4.2) disminuyendo la temperatura 1 h a temperatura ambiente y una hora a 45 °C, manteniendo el tiempo total de reacción para poder comparar con el experimento 4.1. El producto obtenido presentó una mayor funcionalización que el experimento anterior, aunque al acidular la mezcla de reacción se desprendió el cloro del hipoclorito de calcio que aún existía en exceso.

De acuerdo con el resultado anterior se decidió aumentar la temperatura al inicio de la reacción en el experimento 4.3 con el fin de tener una mayor cantidad de cloro libre en el transcurso de la experimentación. A los veinte minutos de iniciada la reacción se observó una ligera elevación en la temperatura, pero se logró controlar la reacción a  $45 \pm 5$  °C durante las dos horas con enfriamiento constante. La funcionalidad ácida obtenida en el polímero no aumentó considerablemente con respecto al experimento anterior, por lo tanto se plantearon los experimentos 4.4, 4.5 y 4.6, en donde se aumentó gradualmente el tiempo de reacción y la

temperatura en la última parte de la reacción. La funcionalización aumentó gradualmente en los tres experimentos, sin embargo el incremento en el último fué menor que en los dos primeros.

En estos experimentos se encontró una dependencia del grado de funcionalización con el tiempo de reacción (gráfica 2), donde se observó que la reacción tiene un límite de conversión, ya que a tiempos mayores de 5 h no se apreció un cambio notable en la funcionalidad.

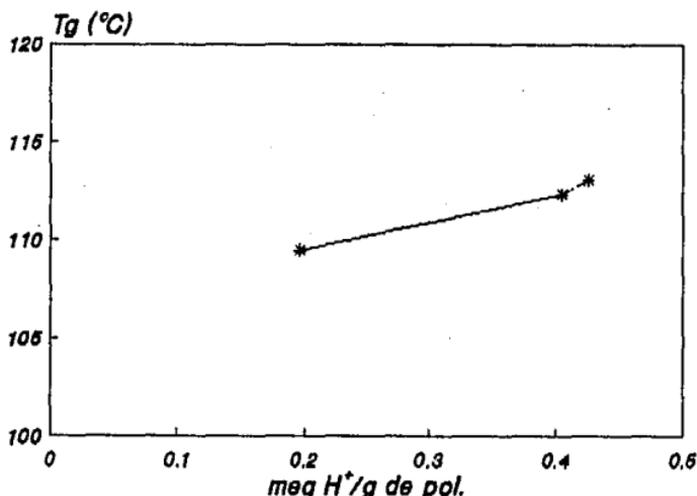


GRAFICA No. 2 Representación del avance en la funcionalidad con respecto al tiempo para el PSCA.

El experimento 4.7 tuvo como objetivo disminuir las cantidades de reactivos utilizados en la reacción de oxidación, los cuales se habían manejado en gran exceso, se usó para ello solo 500 % en exceso de hipoclorito de calcio. La funcionalidad obtenida (4.2 %) fue similar a la del experimento 4.5 (espectros 13 y 14).

Nuevos experimentos variando la temperatura y tiempos de reacción no modificaron los resultados obtenidos por lo que esta técnica fué la que se usó para estudiar la cinética y el escalamiento de la reacción de carboxilación.

Las temperaturas de transición vítrea (termogramas 3, 4 y 5), de los PSCA's de los experimentos 4.2, 4.5 y 4.7, muestran un aumento proporcional de la funcionalidad con respecto a la Tg (gráfica 3).



GRAFICA No. 3 Efecto de la funcionalidad sobre la Tg para el PSCA.

Es de hacerse notar que este polímero tiene 4.2 % de grupos carboxilo y un 30.3 % de grupos acetilo que permanecieron en el polímero después de la oxidación, lo que puede darle características especiales ya que al actuar conjuntamente pueden lograr mejores interacciones tanto físicas como químicas con otros polímeros, incrementando así su eficiencia como compatibilizante.

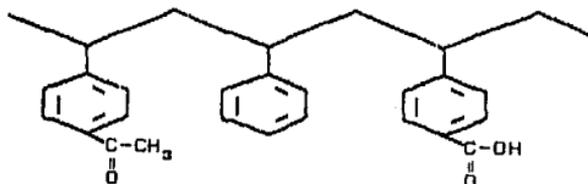
### 3.1.2 SINTESIS DEL POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS SUCCINILO (PSSU).

Otro de los objetivos del proyecto fué obtener un PSSU lineal, pues resulta interesante comparar sus propiedades con las del PSCA, ya que este polímero cuenta con dos distintas funcionalidades en el anillo aromático mientras que el polímero succinilado tendría los grupos carbonilo y carboxilo sobre un mismo anillo aromático (figura 3.7).

Se estudió la única técnica descrita para realizar la succinilación, desarrollada por Ramírez<sup>5</sup> quien hizo reaccionar poliestireno lineal con anhídrido succínico en una reacción de acilación de Friedel-Crafts, utilizando como catalizador cloruro de aluminio anhídrido y disulfuro de carbono como disolvente.

En este trabajo se modificó el disolvente de la técnica descrita usando nitrobenzono, por las mismas razones que las discutidas en la síntesis del acetil poliestireno.

Estructura del poliestireno modificado con grupos C=O y COOH:



Estructura del poliestireno modificado con grupos succinilo:

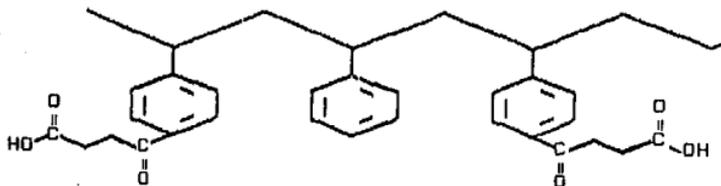


Figura 3.7

En la tabla 3.5 se muestran los trece experimentos clave para llegar al producto deseado.

Los primeros cuatro experimentos se llevaron a cabo con nitrobenzeno húmedo y puede verse en la tabla que la variación en las cantidades de disolvente, tiempos de reacción y temperatura da resultados inconsistentes.

TABLA 3.5

Exp.	Disolv. (ml)	Condiciones de reacción	Cuantificación meq H <sup>+</sup> /g de pol.	% de func.	Tg (°C)
5.1	50	2h a 70°C	0.3969	4.13	128.4
5.2	50	2h a 45°C	0.0212	0.22	---
5.3	50	3h a 45°C	0.2510	2.61	112.7
5.4	70	3h a 45°C	0.1712	1.78	---
5.5	50	1h a 5°C	0.4625	4.81	137.5
5.6	100	2h a 45°C	0.3510	3.65	149.1
5.7	135	2h a 20°C	0.2231	2.32	159.6
5.8	120	30min a 5°C 1.5h a 10°C	0.2856	2.97	108.6
5.9	120	2h a 10°C	0.5442	5.66	114.8
5.10	170	2h a 10°C	0.3808	3.96	137.7
5.11	120	2h a 10°C	0.4721	4.91	---
5.12	100	2h a 10°C	0.4288	4.46	113.5
5.13	100	2h a 10°C	0.2808	2.92	---

En el experimento 5.1 donde se obtuvo una funcionalidad de 4.13 %, la viscosidad de la mezcla aumentó significativamente a lo largo de la

experimentación. La temperatura de transición vítrea del polímero obtenido fué 25 °C mayor que la del poliestireno sin funcionalizar (termograma 6) y en el espectro 15 de infrarrojo del producto se observan las bandas de absorción del grupo succinilo: 3440  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al grupo hidroxilo, 1740  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo de la cetona y 1686  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo del ácido.

Como el aumento de temperatura puede favorecer el entrecruzamiento (figura 3.8), se decidió bajar la temperatura de 70 °C a 45 °C (experimento 5.2). Como la funcionalidad ácida del polímero obtenido fué prácticamente nula (espectro 16), se intentó un incremento en el grado de funcionalidad (experimento 5.3), aumentando el tiempo de reacción, sin embargo se obtuvo una funcionalidad de 2.61 % (espectro 17 y termograma 7).

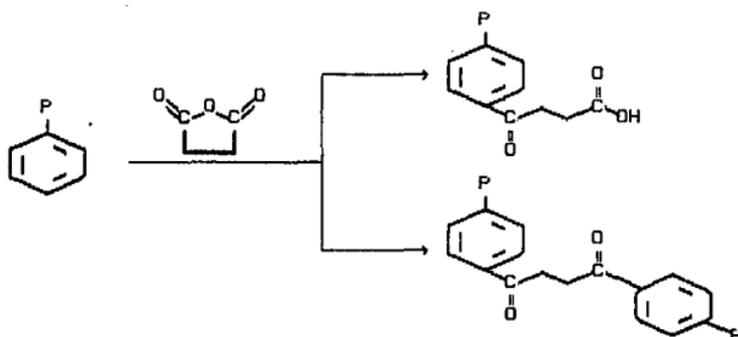


Figura 3.8

Por último, considerando que una mayor dilución aumentaría la funcionalidad, se realizó el experimento 5.4. Se observó que un aumento en la dilución (20 ml) disminuye casi un 30 % el grado de funcionalización ácida, estos resultados que parecen contradictorios pudieron explicarse al detectar un 1 % de agua en el nitrobenzeno y se concluyó que al aumentar la cantidad de disolvente se desactiva el catalizador (figura 3.9).

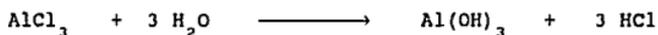


Figura 3.9

Los experimentos anteriores pueden resultar de gran utilidad si se considera la cantidad de agua en el disolvente como una constante en el sistema, ya que a nivel industrial a veces resulta difícil mantener las condiciones totalmente anhidras.

En los experimentos 5.5, 5.6 y 5.7 se aumentó la dilución del polímero, intentando reducir el entrecruzamiento que se había producido anteriormente, sin embargo los resultados mostraron que aparentemente la dilución favorece el entrecruzamiento, que se manifiesta por una alta viscosidad de la mezcla de reacción llegando hasta la gelación total, un aumento en la temperatura de transición vítrea (termogramas 8, 9 y 10) y un decremento en el grado de funcionalización (espectro 18 y 19). El entrecruzamiento no se evitó al disminuir la temperatura de reacción a 20 °C.

Ya que el aumento en la cantidad de disolvente no permitió obtener un polímero lineal, en los experimentos 5.8 y 5.9 se bajó la temperatura

de reacción. El resultado obtenido en estos dos experimentos mostró un menor grado de entrecruzamiento (termograma 11 y 12), como lo muestra la disminución de las Tg's (108.6 °C y 114.83 °C) de los polímeros sintetizados. El grado de funcionalidad ácida en ambos casos aumentó (espectro 20).

Una vez controlado el entrecruzamiento se intentó obtener un mayor grado de funcionalización, por lo que en el experimento 5.10 se duplicaron las cantidades de anhídrido succínico y catalizador (espectro 21 y termograma 13). No se logró el objetivo previsto, por lo tanto en los experimentos 5.11 y 5.12 se ajustaron las variables de cantidad de disolvente y catalizador, lográndose una funcionalización de 4.91 % y 4.46 % respectivamente. Ambos experimentos presentan la ventaja de disminuir los costos de producción, ya que el catalizador tiene un costo elevado, además en el experimento 5.12 se disminuyó la cantidad de nitrobenzoceno para facilitar la purificación del polímero sin variar significativamente la funcionalidad (espectro 22 y termograma 14).

Se evaluó también el efecto del tetracloruro de estaño en lugar de cloruro de aluminio (experimento 5.13), pues se sabe que la actividad de este catalizador es menor que la del cloruro de aluminio<sup>41</sup> y podría evitarse el entrecruzamiento en el polímero. Se disminuyó el entrecruzamiento pero también disminuyó bastante la funcionalización.

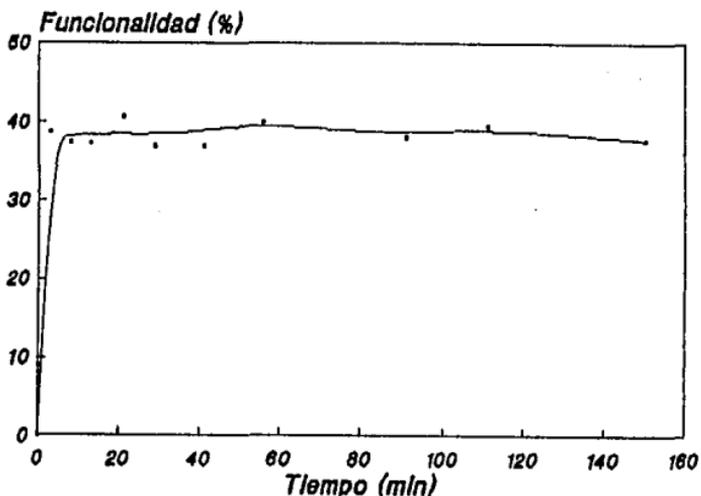
Analizando los resultados de la tabla 3.5 se decidió que el experimento 5.12, que requiere una menor cantidad de disolvente y catalizador, sería la base para continuar con el estudio, pues implica menores costos en la obtención del polímero.

### 3.2.- CINETICA DE LAS REACCIONES DE FUNCIONALIZACION.

#### 3.2.1 POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS ACETILO (PSAC).

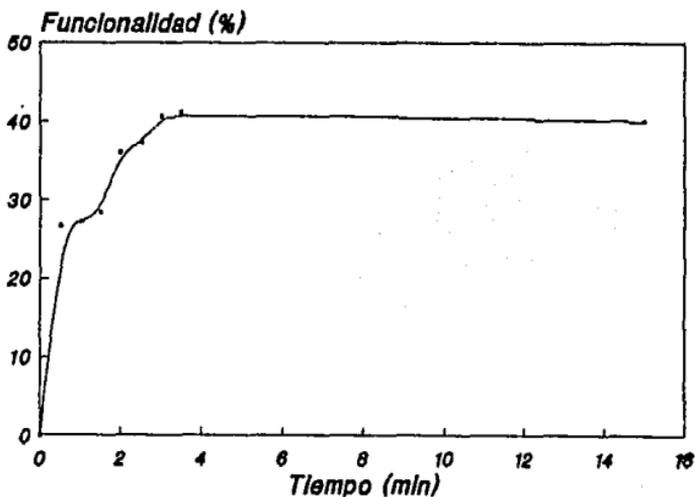
Una vez que se seleccionó el método de síntesis para obtener el PSAC con una funcionalidad promedio de 40 %, que sirviera como intermediario en la producción del PSCA (experimento 1.4), se realizó el seguimiento de la rapidez de reacción haciendo la gráfica de la concentración de grupos acilo en el polímero con respecto al tiempo. El grado de funcionalidad de las diferentes muestras se obtuvo por medio del análisis de infrarrojo.

En el experimento inicial se siguió la cinética durante dos horas, tomando muestras a intervalos de tiempo gradualmente mayores durante el tiempo total de la reacción (gráfica 4).



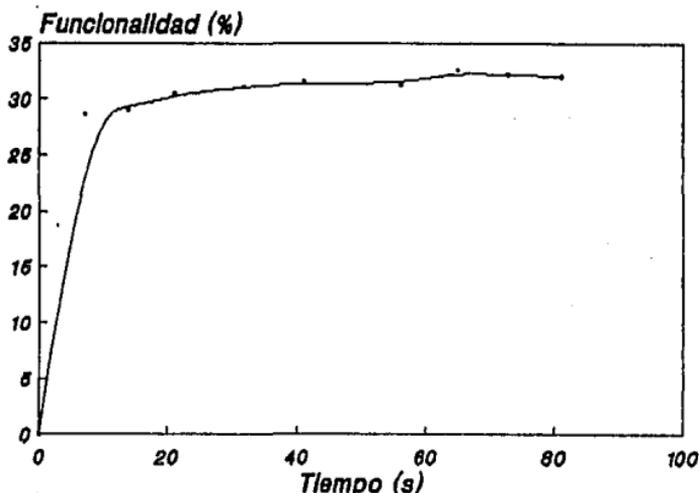
GRAFICA No. 4 Seguimiento de la rapidez de la reacción del PSAC por espacio de 2 h.

Pudo observarse que la reacción es muy rápida pues se llevó a cabo en los primeros tres minutos, por lo que fué necesario realizar una segunda cinética ampliando la toma de muestras durante los primeros quince minutos de la reacción; las muestras se extrajeron cada 30 segundos (gráfica 5). Como se observa en la curva la primera muestra tomada a los 30 s tiene una funcionalidad de 26.57 % que aumenta posteriormente hasta 36.09 % en la muestra final.



GRAFICA No. 5 Seguimiento de la rapidez de la reacción del PSAC durante 15 minutos.

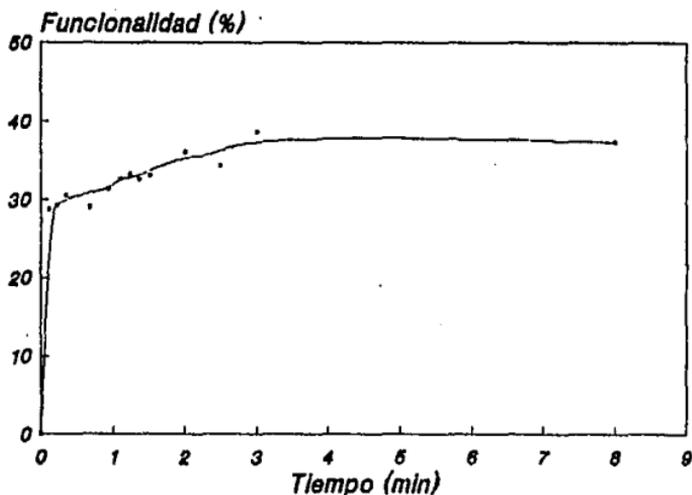
En un tercer intento por seguir más de cerca la rapidez de la reacción (gráfica 6), se tomaron muestras cada siete segundos.



GRAFICA No. 6 Seguimiento de la rapidez de la reacción del PSAC por espacio de 2 minutos.

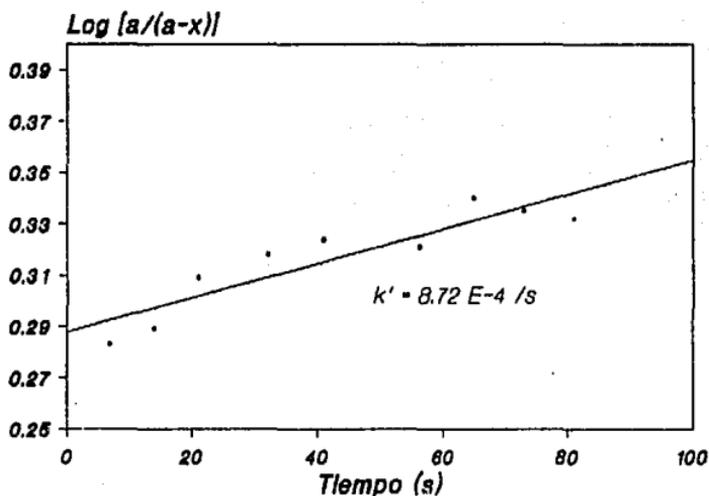
Los resultados en la gráfica 6 revelan que la reacción es prácticamente instantánea, ya que a los siete segundos de reacción la funcionalidad es superior al 25 %, lo cual resulta muy conveniente ya que no será necesario obtener el polímero en un reactor por lotes, si no que el proceso puede llevarse a cabo en un reactor continuo con un tiempo de residencia de tres minutos.

Sumando las curvas obtenidas puede verse en la gráfica 7 que la reacción concluye aproximadamente a los 180 segundos, ya que a partir de este punto la concentración de grupos acetilo permanece constante.



GRAFICA No. 7 Suma de los datos de rapidez de las gráficas 4,5 y 6.

Se obtiene una velocidad de pseudo-primer orden para la reacción de acetilación (gráfica 8) considerando que: la concentración de cloruro de aluminio permanece constante y que el poliestireno estuvo en exceso, por lo tanto la constante de rapidez es igual a  $k' = k [AlCl_3] [PS]$  y la  $d[PSAC]/dt = k' [Anh. Acético]$ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos en reacciones de Friedel-Crafts sobre benceno y tolueno<sup>42</sup>.



GRAFICA No. 8 Gráfica de pseudo-primer-orden para la reacción de acetilación.

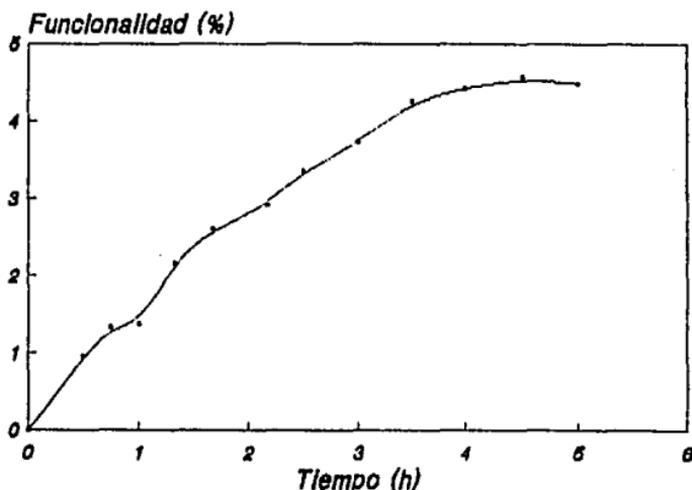
en donde:  $a$  = concentración molar inicial de anhídrido acético.  
 $x$  = concentración molar del producto.  
 $k'$  = constante de rapidez de pseudo-primer orden ( $s^{-1}$ ).  
 $k$  = constante de rapidez de reacción.

En el escalamiento se tomarán los tiempos de la segunda cinética.

### 3.2.2 POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS CARBOXILO (PSCA).

Tomando como base el experimento 7.1 se realizó la cinética de la reacción, siguiendo la variación de grupos ácidos con respecto al tiempo. Se extrajeron muestras de la mezcla de reacción cada quince minutos durante la primera hora y se aumentó el tiempo de toma de muestras gradualmente hasta finalizar las cinco horas de reacción.

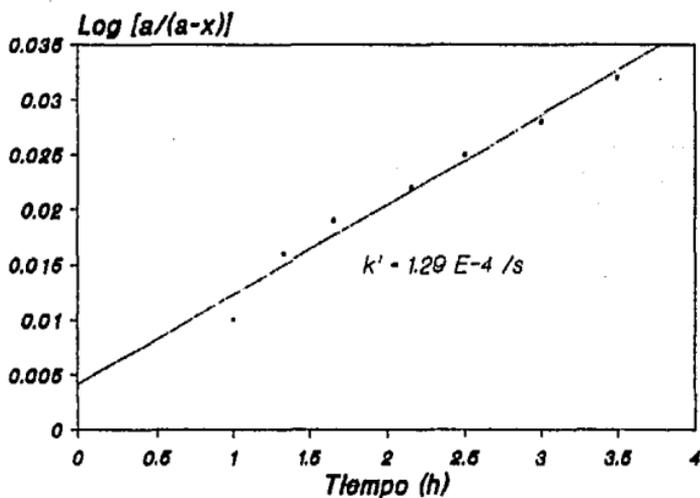
En la gráfica 9 se observa un aumento casi lineal de la funcionalización hasta las 3.5 h y posteriormente se mantiene casi constante, por lo que es necesario conservar las cinco horas de reacción descritas en la síntesis para lograr la funcionalización deseada.



GRAFICA No. 9 Funcionalidad del PSCA  
en función del tiempo de reacción.

El tiempo de reacción depende de la presencia del carbanión en medio básico y del contacto íntimo con el cloro al momento de formarse.

De acuerdo a la gráfica 10 la reacción es de pseudo-primer orden con una constante de rapidez de  $1.29 \text{ E-}04 \text{ s}^{-1}$ .

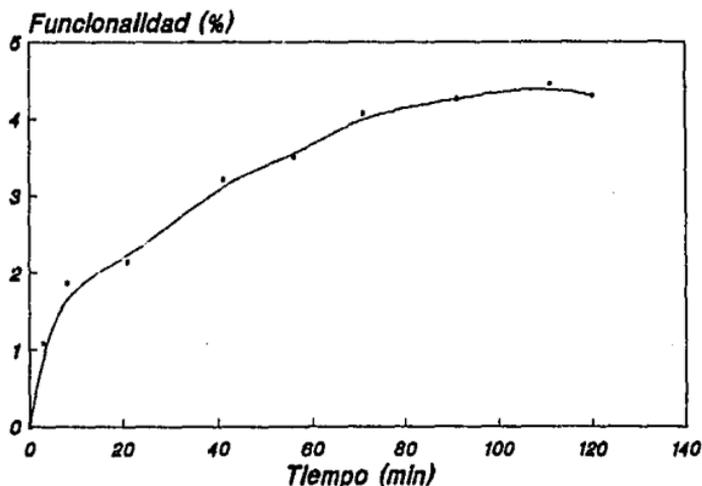


GRAFICA No. 10 Gráfica que muestra que la reacción de carboxilación es de pseudo-primer-orden.

### 3.2.3 POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS SUCCINILO (PSSU).

El experimento 5.12 fué la base para realizar el seguimiento de la rapidez de reacción, midiendo la concentración de grupos succinilo en función del tiempo. El tiempo para tomar las muestras se aumentó gradualmente a lo largo de las dos horas de la experimentación y se determinó la cantidad de grupos ácidos.

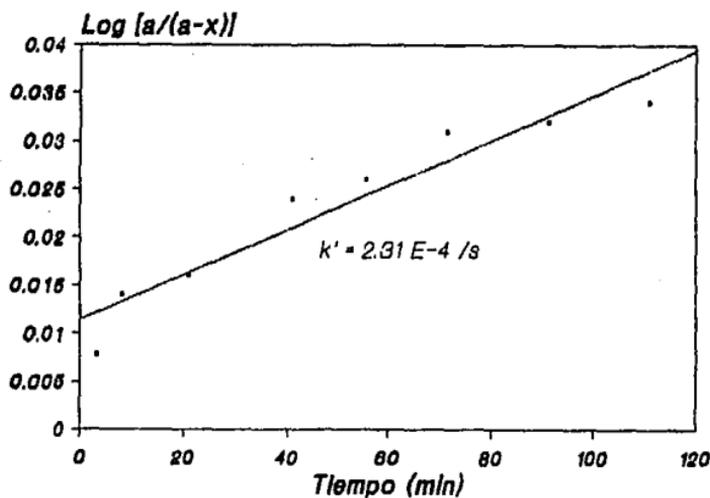
Analizando la gráfica No. 11 se pueden distinguir dos partes en la curva; al inicio la rapidez de la reacción es muy alta alcanzando una funcionalidad de 1.7 % al minuto 10. Es probable que al principio de la reacción el catalizador se encuentre activo y que su actividad disminuya posteriormente por la presencia de humedad generada al abrir el sistema para realizar la toma de muestras; la pendiente de la curva de rapidez disminuye probablemente como consecuencia de lo anterior. La conversión ya no aumentó después de 90 minutos.



GRAFICA No. 11 Funcionalidad del PSSU en función del tiempo de reacción.

No es posible aumentar el grado de funcionalización a pesar de tener reactivo suficiente. Un aumento en la temperatura provoca un entrecruzamiento en el polímero, por lo que la reacción de succinilación solo pudo llevarse hasta 4.5 % de funcionalización.

Al igual que la reacción de acetilación de Friedel-Crafts se encontró para la succinilación un pseudo-primer orden con respecto al reactivo acilante con una constante de rapidez de  $2.31 \text{ E-}04 \text{ s}^{-1}$ , (gráfica 12).



GRAFICA No. 12 Representación del pseudo-primer orden para la reacción de succinilación.

3.3.- ESCALAMIENTO DE LAS REACCIONES  
DE FUNCIONALIZACION.

3.3.1 POLIESTIRENO MODIFICADO CON  
GRUPOS ACETILO (PSAC).

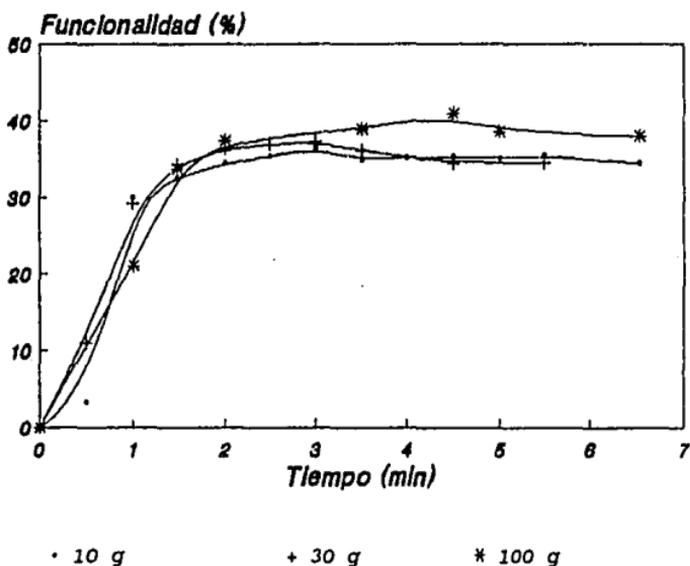
Una vez optimizado el método de síntesis y con el comportamiento cinético de la reacción, se procedió al escalamiento de la reacción de acetilación a 10, 30 y 100 g, obteniéndose los siguientes resultados:

Exp.	PS (g)	Disolv. (ml)	AlCl <sub>3</sub> (g)	Anh. Acét. (ml)	mmol de C=O/ g de pol.	Rec. (%)
6.1	10	120	7.7	2.7	3.3177	87.25
6.2	30	320	23.0	8.0	3.3423	93.45
6.3	100	1170	77.0	27.0	3.7029	89.75

Como puede observarse las mmol de grupos acetilo en el polímero se incrementa conforme aumenta el escalamiento debido quizá a una agitación más eficiente, sin embargo debe notarse que en estos experimentos se obtuvo una menor funcionalización que la obtenida en la síntesis, lo que pudo deberse a la entrada de humedad en el sistema durante la toma de muestras.

La recuperación promedio del producto fué de 90 % para la reacción de acetilación, esto se debe a que una pequeña parte del polímero queda disuelta en el diclorometano y solo es posible recuperarla por evaporación del disolvente.

Como se observa en la gráfica 13, la reacción se completa a los 2 minutos, probablemente por el efecto de una mejor agitación.



GRAFICA No. 13 Cinéticas de los escalamientos de 10, 30 y 100 g de PSAC.

3.3.2 POLIESTIRENO MODIFICADO CON  
GRUPOS CARBOXILO (PSCA).

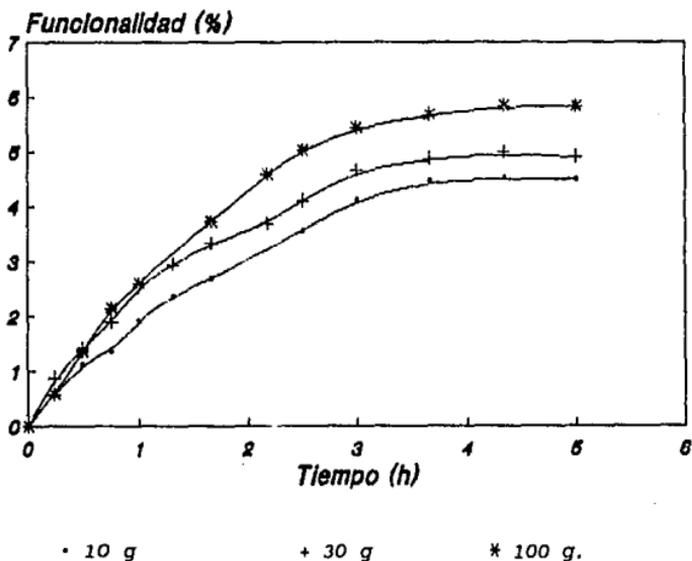
Se realizaron los escalamientos a 3, 10, 30 y 100 g del polímero una vez seleccionado el método y el tiempo para su síntesis. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

TABLA 3.7						
Exp.	PS-Acet. (g)	Disolv. (ml)	NaOH (g)	Ca(OCl) <sub>2</sub> (g)	mmol de H <sup>+</sup> / g de pol.	Rec. (%)
7.1	3	100	18	28	0.4308	92.18
7.2	10	300	30	46	0.4327	93.48
7.3	30	900	90	140	0.4712	97.05
7.4	100	3000	300	140	0.5595	91.70

Como se observa el grado de funcionalidad del polímero es mayor conforme aumenta el escalamiento, probablemente a una mayor eficiencia en la agitación.

La recuperación es alta, lográndose la total precipitación del polímero con agua, la recuperación bajó ligeramente en el último experimento debido a la carencia del agua adecuado.

Se llevó a cabo el seguimiento de la reacción en cada uno de los experimentos del escalamiento, obteniéndose la gráfica 14 donde se nota un aumento lineal de la funcionalización hasta las 3.30 h y posteriormente se tiene una línea de pendiente aproximadamente cero, la cual indica el fin de la reacción.



GRAFICA No. 14 Cinéticas de los escalamientos de 10, 30 y 100 g para el PSCA.

3.3.3 POLIESTIRENO MODIFICADO CON  
GRUPOS SUCCINILO (PSSU).

Se seleccionó el experimento 5.12 para realizar los escalamientos a 10, 30 y 100 g obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 3.8:

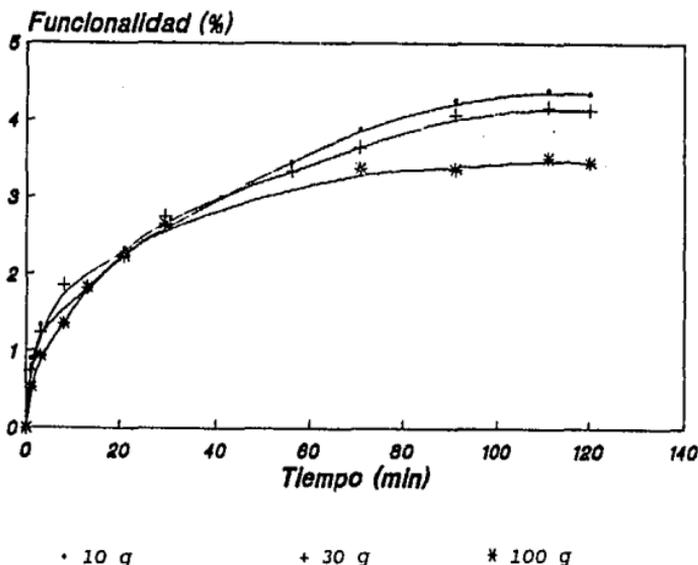
Exp.	PS (g)	Disolv. (ml)	AlCl <sub>3</sub> (g)	Anh. Succ. (g)	mmol de H <sup>+</sup> / g de pol.	Rec. (%)
8.1	10	335	13.4	12.4	0.4181	91.45
8.2	30	1000	40.0	37.0	0.4272	89.51
8.3	100	3000	134.0	110.0	0.3317	81.62

Como se observa en el escalamiento de la reacción de succinilación, no se obtuvieron los resultados en la funcionalidad similares a los que se tenían en la síntesis del PSSU, la causa principal de esto puede ser la presencia de humedad en la reacción, ya que el sistema no pudo mantenerse totalmente cerrado en la toma de muestras. Por otro lado en el último experimento se utilizó cloruro de aluminio no anhídrido (99 %) para evaluar condiciones más cercanas a las que pueden tenerse industrialmente.

La recuperación promedio del polímero en los dos primeros escalamientos fué de 90.48 %, lo cual implica una pérdida considerable provocada por la solubilidad parcial del polímero en el

etanol que se usó para precipitarlo de la solución en diclorometano.

Se siguió la cinética de cada escalamiento (gráfica 15) y al igual que en el estudio cinético se observó una primera pendiente que llega hasta 1.5 % de funcionalidad aproximadamente, lo que indicó que la velocidad de reacción es alta. Después se observó que la rapidez de reacción disminuye (probablemente por la presencia de humedad) y después de 90 minutos permanece constante. En el último escalamiento la rapidez de reacción, es menor debido a que el catalizador no es de la misma calidad que el usado anteriormente.



GRAFICA No. 15 Cinéticas de los escalamientos de 10, 30 y 100 g para el PSSU.

### 3.4 ANALISIS ECONOMICO

A continuación se presenta un estimado económico preliminar de los poliestirenos sintetizados, tomando en cuenta el costo de la materia prima y la recuperación de los disolventes (excepto el dioxano). La evaluación económica se hizo con base en los escalamientos para obtener 100 g de polímero y los precios utilizados son los reportados el 10 de enero de 1994<sup>37</sup>.

#### 3.4.1 Poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA).

Para poder obtener el PSCA es necesario preparar el PSAC, por lo que la evaluación económica de este polímero cuenta de con dos etapas :

##### a).- Polímero intermediario (PSAC).

La evaluación económica de este polímero tomó como base las cantidades mencionadas para la realización del experimento 6.3. se consideró que el nitrobenceno se recupera en un 90 %, el diclorometano en un 85 % y el etanol en un 95 %.

TABLA 3.9			
Sustancia	Cantidad	Precio	Total (USD)
PS	0.100 kg	0.904 USD/kg	9.040E-2
AlCl <sub>3</sub> anh.	0.077 kg	1.508 USD/kg	1.161E-1
Anh. Acet.	0.027 l	1.182 USD/l	3.190E-2
			2.384E-1

Por lo que el precio del PSAC es de 2.384 USD/kg, considerando que pueden recuperarse casi en su totalidad los disolventes.

Sin embargo considerando la recuperación obtenida en estos experimentos se tiene lo siguiente:

TABLA 3.10			
Sustancia	Cantidad	Precio	Total (USD)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.117 l	0.897 USD/l	1.049E-1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.225 l	0.848 USD/l	1.908E-1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.225 l	0.502 USD/l	1.130E-1
			4.087E-1

De acuerdo a lo anterior el precio de nuestro polímero es de:

$$2.384 \text{ USD/kg} + 4.087 \text{ USD/kg} = 6.471 \text{ USD/kg}$$

b).- Obtención del PSCA.

Las cantidades base utilizadas para la oxidación del polímero acetilado son las utilizadas en el experimento 7.4.

Sustancia	Cantidad	Precio	Total (USD)
PSAc.	0.100 kg	0.238 USD/kg	2.384E-2
Ca(OCl) <sub>2</sub>	0.463 kg	2.147 USD/kg	9.940E-1
NaOH	0.300 kg	2.690 USD/kg	8.070E-1
			1.8248
Precio del disolvente:			
Dioxano	1.800 l	3.260 USD/l	5.868

El precio del PSCA considerando solo la materia prima es de 18.25 USD/kg, pero si consideramos que una recuperación de 70 % del disolvente utilizado en la síntesis del polímero, el precio se eleva a 76.93 USD/kg.

Debido a que el PSCA es un producto reciente en el mercado, no se cuenta con precios del polímero a nivel industrial por lo que solo es posible compararlo con el publicado en el Aldrich de 1993 que es de 5 g 36 USD. Por lo tanto el método descrito podría resultar económicamente rentable.

### 3.4.2 Poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU).

Para calcular el costo en la preparación del PSSU se tomaron como base las cantidades del experimento 8.3.

TABLA 3.12			
Sustancia	Cantidad	Precio	Total (USD)
PS	0.100 kg	0.904 USD/kg	9.040E-2
AlCl <sub>3</sub> anh.	0.134 kg	1.508 USD/kg	2.021E-1
Anh. Succ.	0.110 kg	3.771 USD/kg	4.147E-1
			7.072E-1

Como se observa el precio del PSSU es de 7.07 USD/kg, considerando que los disolventes podrían recuperarse totalmente.

Pero si se considera la recuperación de los disolventes se obtiene:

TABLA 3.13

Sustancia	Cantidad	Precio	Total (USD)
$C_6H_5NO_2$	0.300 l	0.897 USD/l	2.691E-1
$CH_2Cl_2$	0.450 l	0.848 USD/l	3.816E-1
$CH_3CH_2OH$	0.450 l	0.502 USD/l	2.259E-1
			8.766E-1

Por lo que el precio del PSSU sintetizado tomando en cuenta la recuperación realizada en el laboratorio es de:

$$7.07 \text{ USD/kg} + 8.766 \text{ USD/kg} = 15.83 \text{ USD/kg}$$

El precio del PSSU es 4.86 veces menor que el del PSCA, puede preverse que si ambos polímeros fueran igualmente eficientes en la compatibilización de mezclas, el PSSU podría ser industrialmente más económico.

### 3.5.- ANALISIS DE COMPATIBILIZACION

Se ha descrito en la literatura el estudio de diversas mezclas utilizando como compatibilizantes poliestirenos funcionalizados<sup>5-7,31</sup> obteniéndose resultados favorables.

Ide<sup>6</sup> realizó la mezcla entre nylon 6 y un copolímero de estireno-ácido metacrílico y encontró que los grupos amina terminal del nylon 6 reaccionaban con el grupo funcional ácido, lo que provocó una mayor dispersión entre los componentes. Esta reacción la verificó realizando una extracción Soxhlet utilizando xileno para extraer el poliestireno libre.

Sullivan<sup>7</sup> efectuó mezclas de polamida amorfa (ZYTEL 330) con poliestireno modificado con grupos sulfonilo (2.29 % y 5.49 %) y observó que la introducción de mayores cantidades de grupo funcional mejoraba la compatibilidad de la mezcla poliestireno-poliamida, lo cual según el autor, podía deberse a interacciones de puente de hidrógeno entre los grupos amida y los grupos sulfonilo incrementando así la adhesión interfacial entre los dos polímeros.

En este trabajo se evaluó la utilidad del PSCA y del PSSU agentes compatibilizantes en la mezcla poliamida-poliestireno con un análisis comparativo del comportamiento térmico de las mezclas con y sin compatibilizante. Se mantuvieron las mismas relaciones entre los grupos amina terminal y carboxilo que interaccionan en el mezclado, que las empleadas por Rojas<sup>31</sup>, quien utilizó un poliestireno modificado con grupos sulfonilo (PSS) como compatibilizante de la misma mezcla.

Se plantea la posibilidad de que existan interacciones físicas (como puente de hidrógeno)<sup>7</sup> e interacciones químicas (reacción entre la amina terminal y el grupo carboxilo)<sup>6</sup> que aumentarían la dispersión entre los polímeros.

Los resultados obtenidos para los poliestirenos funcionalizados se muestran en la tabla 3.14:

Mezcla	Relación entre los gpos. $\text{NH}_2/\text{COOH}$	Espectro IR	Termograma DSC
M1 *	0.26	23	15
M2 *	0.11	24	16
M3 **	0.26	25	17
M4 **	0.11	26	18
Bco.	----	27	19

\* Para estas mezclas se utilizó PSSU.

\*\* Para estas mezclas se utilizó PSCA.

En los espectros de las mezclas se observa que a mayor dispersión hay un desplazamiento de la banda de  $1296 \text{ cm}^{-1}$  a  $1320 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la amida III (C-N) y un ensanchamiento de la banda de  $3318 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace N-H, debido a la presencia de un mayor número de puentes de hidrógeno entre la amida y el grupo carboxilo.

Posteriormente se realizaron extracciones con xileno y con m-cresol para extraer el poliestireno y la poliamida respectivamente, con el fin de corroborar la existencia de la reacción entre los grupos

funcionales y la amina terminal de la PA. En estos experimentos se tomaron muestras del blanco (PA/PS) y de la mezcla M4 (PA/PS/PSCA) que contiene grupos carboxilo como agente dispersante.

La tabla 3.15 muestra la composición de la mezcla M4 estudiada en comparación con el blanco:

TABLA 3.15						
	Peso g	PA g	PS g	PSCA g	NH <sub>2</sub> meq/g pol.	COOH meq/g pol.
Blanco	1	0.6	0.4	--	0.015	---
M4	1	0.6	0.07	0.33	0.015	0.142

En los resultados de la extracción con xileno (tabla 3.16) se observa que en el blanco se extrajo todo el poliestireno presente en la mezcla, en cambio en la mezcla M4 se obtuvo solo una parte, lo que indica que el resto se encuentra disperso en los dominios de la poliamida.

TABLA 3.16

	Extracción con xileno			Extracción con m-cresol	
	PS g	PSCA g	Total g	Solubles g	Insolubles g
Blanco	0.4	---	0.4	0.6	---
M4A	0.074	0.1097	0.1837	0.7337	0.0826

Estos resultados sugieren la interacción entre  $-COOH$  y  $-NH_2$ , lo cual se comprobó al encontrar un producto insoluble en el m-cresol, lo que indica la presencia de la mezcla entre el poliestireno fucionalizado y la poliamida.

El análisis térmico de las mezclas reveló que a medida que aumenta la dispersión se observa un desplazamiento en las Tg's de los componentes puros, lo cual se debe a la presencia de interacciones entre las fases de los polímeros (mezclas con PSSU) y cuando la dispersión es completa se obtiene una Tg cercana a la de la poliamida (mezclas con PSCA) como lo describe Sullivan<sup>7</sup>.

Al comparar los termogramas de las mezclas que utilizaron PSCA y PSSU, se ve que el primero es un mejor compatibilizante, ya que presenta una sola temperatura de transición vítrea con una pequeña cantidad de PSCA (mezcla 3), en cambio para el segundo es necesario aumentar la cantidad de compatibilizante para observar una sola Tg . Esto se puede deber a que el PSCA contiene un mayor número de grupos

carbonilo provenientes de la cetona del PSAC (30.3 % de gpos. acetilo y 4.5 % de gpos. carbonilo), en cambio el PSSU solo tiene los grupos carbonilo de la cetona provenientes del mismo grupo succinilo.

Otra razón de la diferencia en el grado de compatibilidad, puede ser el impedimento estérico del grupo succinilo ( $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) en comparación al grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) para interaccionar con la amina del Nylon.

La tabla 3.17 muestra una comparación de nuestros resultados con los obtenidos por Rojas :

TABLA 3.17			
Mezcla	Tg (°C)		
	PSS	PSSU	PSCA
1a.	104.85 y 124.73	96.21 y 130.94	127.64
2a.	111.28	102.63 y 130.37	130.85

Se encontró que:

- El PSSU tiene es un agente dispersante menos eficaz que el poliestireno modificado con grupos sulfonilo, ya que en las dos mezclas se presentan las Tg-s del PS y la PA (termograma 17 y 18). Aunque esto sugiere que los polímeros son

inmiscibles, el desplazamiento de las Tg's indica la presencia de interacciones entre ambas fases.

- El PSCA es un mejor dispersante que el poliestireno modificado con grupos sulfonilo, ya que en ambas mezclas se observa una sola Tg, lo que sugiere una mayor interacción entre los grupos carboxilo y la amina libre.

De acuerdo a lo anterior puede establecerse que el PSCA es mejor compatibilizante que el polímero modificado con grupos sulfonilo y que el PSSU.

### 3.6 RECUPERACION DE DISOLVENTES

La recuperación de disolventes hoy en día es una preocupación de la industria por cuidar el ambiente y bajar los costos en la adquisición de materias primas. Por ello en el presente trabajo se buscaron técnicas para sintetizar polímeros que hicieran uso de disolventes que pudieran reutilizarse o bien plantear una solución para aquellos que no se pueden recuperar.

El etanol, con un punto de ebullición (P.E.) de 78.4 °C y que actúa como agente precipitante se encuentra mezclado con el nitrobeneno (P.E. 210.9 °C), que es el disolvente empleado para llevar a cabo las reacciones de acetilación y succinilación; esta mezcla se separa por destilación simple ya que la diferencia entre los puntos de ebullición del etanol y el nitrobeneno grande (132.5 °C). El etanol obtenido puede utilizarse para precipitar el polímero.

Ya que el nitrobenzono residual contiene residuos de polímero y reactivos utilizados para la funcionalización fué necesario purificarlo. Esto se logró agregando agua para hidrolizar al cloruro de aluminio residual y separando el nitrobenzono por filtración para destilarlo posteriormente. Los residuos se almacenan en un recipiente para su incineración.

El diclorometano (P.E. 40.1 °C) se utiliza para los lavados de los poliestirenos acetilado y succinilado, por lo que está mezclado con etanol y una pequeña cantidad remanente de nitrobenzono. La mezcla se separa por destilación fraccionada, obteniéndose: 25 % de diclorometano puro, 25 % de mezcla diclorometano-etanol, 45 % de etanol puro y como residuo 5 % de una mezcla etanol-nitrobenzono-polímero, la cual se trata por el procedimiento ya descrito.

A la mezcla diclorometano-etanol se le agrega agua y se obtienen dos fases que se separan mediante un embudo de separación. Ambas fases se destilan por separado para obtener diclorometano puro de la primera y etanol separado del agua en la segunda.

La mezcla dioxano-agua que se forma al precipitar el polímero carboxilado no se puede separar por destilación, ya que la diferencia en los puntos de ebullición es mínima (1 °C). Por lo que al buscar que propiedad física se diferenciaba entre los disolventes, encontramos que el alejamiento entre los puntos de congelación (aproximadamente 12 °C), se podría considerar para separarlos. De este modo se llevó a cabo la recuperación del dioxano en un 70 %.

PA TE  
R

The word 'PARTER' is rendered in a stylized, spaced-out font. The letters 'P', 'A', 'T', 'E', and 'R' are arranged in two rows: 'PA TE' on top and 'R' below. A series of overlapping, upward-curving arcs connect the letters. A solid black dot is positioned at the end of the final arc on the right.

EX ER ME TA  
P N  
I L

The word 'EXPERIMENTAL' is rendered in a stylized, spaced-out font. The letters 'EX', 'ER', 'ME', and 'TA' are on the top line, 'P' and 'N' are on the middle line, and 'I' and 'L' are on the bottom line. A series of overlapping, upward-curving arcs connect the letters. A solid black dot is positioned at the end of the final arc on the right.

#### 4.- PARTE EXPERIMENTAL

##### EQUIPOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACION

La determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los polímeros funcionalizados y las mezclas se hizo en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) marca Dupont Modelo 2100.

Los análisis de infrarrojo se determinaron en el Espectrofotómetro de Infrarrojo de Transformadas de Fourier (FTIR) Perkin Elmer Modelo 1600. Las muestras se prepararon en forma de película y cuando fué necesario en pastillas de KBr.

Los espectros de Resonancia Magnética Protónica (RMP) para los polímeros, se determinaron en el Espectrofotómetro de RMN EM-390, 90 Mhz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Las muestras se disolvieron en cloroformo.

La determinación del punto de fusión se realizó en el aparato Fisher-Johns.

## REACTIVOS UTILIZADOS.

### Poliestireno:

Tipo: cristal  
Mn = 80,000  
Mw/Mn = 1.8

Proporcionado por: gpo. GIRSA  
Tg = 91.07 °C

### Poliamida amorfa:

Característica: es un producto de hexametilendiamina y derivado de compuestos tereftálicos e isoftálicos)

Tipo: ZY 330  
Mn = 39,200

Proporcionado por: Dupont  
Tg = 134.38 °C

Funcionalidad = 0.0255 meq NH<sub>2</sub>/g de pol.

### Acido Clorhídrico:

Pureza: R.A. 37.3 %  
PM = 36.465

Proporcionado por: J.T. Baker

### Acido Succínico:

Pureza: R.A. 99.2 %  
PM = 118.09  
P.E. = 235 °C

Proporcionado por: J.T. Baker  
P.F. = -186-189 °C  
d<sup>20</sup> = 1.572

### Anhídrido acético:

Pureza: R.A. 99.4 %  
PM = 102.09  
P.E. = 139.6 °C

Proporcionado por: J.T. Baker  
P.F. = -73 °C  
d<sup>20</sup> = 1.082

### Cloruro de aluminio anhidro:

Pureza: R.A. 100 %  
PM = 133.34

Proporcionado por: Mallinckrodt

Cloruro de trimetil silicio:

Pureza: 98 %

PM = 108.64

P.E. = 57 °C

$n_D^{20}$  = 1.3870

Proporcionado por: Aldrich

P.F. = -40 °C

$d^{20}$  = 0.856

Eter anhidro:

Pureza: R.A. 100 %

PM = 74.12

P.E. = 34.6 °C

Proporcionado por: J. T. Baker

P.F. = -116.3 °C

$d^{20}$  = 0.708

Hidróxido de potasio:

Pureza: R.A. 100 %

PM = 56.11

Proporcionado por: Química JVC

Hidróxido de sodio:

Pureza: R.A. 98.6 %

PM = 40

Proporcionado por: J.T. Baker

Hipoclorito de sodio (cloralex):

Pureza: 6 % de cloro activo

Proporcionado por: P.Q. Allen

Permanganato de potasio:

Pureza: R.A. 99 %

PM = 158.04

Proporcionado por: J.T. Baker

Terbutanol:

Pureza: R.A. 99 %

PM = 74.12

P.E. = 82.9 °C

Proporcionado por: Aldrich

P.F. = 25.5 °C

$d^{20}$  = 0.779

**Tetracloruro de estaño:**

Pureza: 99 %  
PM = 260.50  
P.E. = 114 °C

Proporcionado por: Aldrich  
P.F. = -33 °C  
 $d^{20} = 2.226$

**1,3,5 Trioxano:**

Pureza: 99 %  
PM = 90.08

Proporcionado por: Aldrich  
P.F. = 61-62.5 °C

**Azul de bromotimol (ACS):**

Pureza: R.A.  
PM = 624.38  
Rango de vire: pH 6 (amarillo) - pH 7.6 (azul)

Proporcionado por: Mallinckodt  
P.F. = 200-202 °C

**Diclorometano:**

Pureza: R.A. 100 %  
PM = 84.94  
P.E. = 40.1 °C

Proporcionado por: J.T. Baker  
P.F. = -96.7 °C  
 $d^{20} = 1.318$

**1,4 Dioxano:**

Pureza: R.A. 100 %  
PM = 88.11  
P.E. = 101.1 °C

Proporcionado por: J.T. Baker  
P.F. = 9.5-10.5 °C  
 $d^{20} = 1.033$

**Metanol:**

Pureza: grado técnico  
P.F. = -97.8 °C  
 $d^{20} = 0.792$

PM = 32.04  
P.E. = 73 °C

**Nitrobenceno:**

Pureza: R.A. (1 % H<sub>2</sub>O)  
PM = 123.11  
P.E. = 210.9 °C

Proporcionado por: Química JVC  
P.F. = 5-6 °C  
 $d^{20} = 1.196-1.199$

**Tetracloruro de carbono:**

Pureza: R.A. 99 %

PM = 153.82

P.E. = 76.8 °C

Proporcionado por: Mallinckrodt

P.F. = -22.6 °C

$d^{20} = 1.585$

**Xileno:**

Pureza: R.A.

PM = 106.17

Proporcionado por: J.T. Baker

## 4.1 SINTESIS

### 4.1.1 SINTESIS DEL POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS CARBOXILO (PSCA).

Para la síntesis de este polímero se estudiaron dos rutas, las cuales se presentan a continuación:

Ruta 1. A partir de poliestireno modificado con grupos clorometilo (PSCM).

#### 4.1.1.1 Preparación del poliestireno modificado<sup>19</sup> con grupos clorometilo.

En un matraz bola de tres bocas de 250 ml con un refrigerante en posición de reflujo (esquema A), se disolvieron 3.5 g (0.0337 mol) de poliestireno lineal ( $M_n = 80,000$ ) en 25 ml de tetracloruro de carbono, a esta mezcla se le añadió 1 g (0.0111 mol) de trioxano y se mantuvo en agitación durante 1 h a temperatura ambiente, después se le inyectó 0.6 ml (0.0052 mol) de tetracloruro de estaño. Se dejó agitando por un espacio de 30 minutos y posteriormente se inyectaron 4.3 ml (0.0349 mol) de cloruro de trimetilsilicio; la suspensión se agitó durante dos horas y media tiempo en el cual tomó una coloración café claro.

Se extrajo una muestra la cual se precipitó agregando metanol, después se filtró a vacío y se lavó con metanol.

Se utilizó el "Método de Volhard"<sup>32</sup> para cuantificar los cloruros presentes en el polímero, obteniéndose 1.988 mmol de Cl<sup>-</sup>/g de polímero.

En el espectro de IR del producto (espectro 3), se observan las bandas de 1264 cm<sup>-1</sup> y 756 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.1.1.2 Poliestireno modificado con grupos hidroxilo (PSHM).

Para formar el PSHM se agregó a la mezcla de reacción anterior 20 ml de una disolución al 50 % de metanol en agua (adquirió una coloración blanca), y se mantuvo en agitación vigorosa por espacio de 2 horas.

#### 4.1.1.3 Oxidación del poliestireno modificado con grupos hidroxilo (PSHM)<sup>34</sup>.

A la suspensión que contenía el PSHM sin aislarse, se agregaron: 6 g de KOH molida (0.1071 mol), 10 ml de terbutanol (0.1066 mol) y 1 ml de agua (0.0556 mol). La mezcla resultante se agitó durante 60 minutos hasta obtener una coloración café oscuro. Al finalizar el tiempo de reacción se precipitó el polímero con agua y se filtró a vacío obteniéndose un producto de color blanco, que se lavó posteriormente con agua y finalmente se mantuvo en estufa de vacío durante 24 horas a 60 °C.

IR (espectro 4): No presenta la banda de  $3438\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace O-H, ni la de  $1730\text{ cm}^{-1}$  del C=O.

RMP (espectro 5): No mostró protones intercambiables.

Funcionalidad: 0 mmol de  $\text{H}^+$ /g de polímero (0 %).

## Ruta 2. A partir de poliestireno modificado con grupos acetilo (PSAC).

### 4.1.1.4 Síntesis del poliestireno modificado con grupos acetilo (PSAC).<sup>5</sup>

#### Experimento 1.1

En matraz de bola tres bocas de 250 ml con un refrigerante en posición de reflujo y un termómetro de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (esquema B), se disolvieron 3 g (0.0288 mol) de poliestireno lineal ( $M_n = 80,000$ ) en 60 ml de nitrobenzeno (1 % de agua); a la mezcla se le agregaron 8 g (0.0599 mol) de cloruro de aluminio anhidro y se mantuvo en agitación vigorosa por espacio de una hora. Posteriormente se le agregaron 2.8 ml de anhídrido acético (0.294 mol), y se calentó la mezcla de reacción 1 h a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 h a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con agitación constante.

Se añadió etanol para precipitar el polímero, se filtró a vacío obteniendo un sólido color crema. Posteriormente se lavó el polímero obtenido redisolviéndolo en diclorometano y reprecipitándolo con etanol. El producto se secó en la estufa de vacío a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6 h.

IR (espectro 6): Mostró las bandas de 1682 y 1492  $\text{cm}^{-1}$ .

Funcionalización: 3.2663 mmol de C=O/ g de polímero (33.97 %).

Los experimentos del 1.2 al 1.6 se llevaron a cabo de la misma manera que el anterior, con las variaciones que se muestran en la tabla 4.1.

Exp.	$\text{AlCl}_3$ (g)	Anh. Acét. (ml)	mmol de C=O/ g de pol.	Espectro IR	Termograma DSC
1.2	3.6	1.2	0.0000	7	---
1.3	5.5	1.8	4.3000	---	---
1.4	2.3	0.8	4.2202	8 y 9	1
1.5	1.3	0.5	3.2125	---	---
1.6	1.1	0.4	2.7500	---	---

#### 4.1.1.5 Oxidación del poliestireno modificado con grupos acetilo (PSAC).

Para lograr la oxidación del PSAC se estudiaron tres técnicas distintas.

##### Técnica 1. Utilizando hipoclorito de sodio<sup>5</sup>.

##### Experimento 2.1

En un matraz de bola de tres bocas de 250 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición (esquema C), se disolvieron 0.8 g (2.6128 mmol de C=O) de PSAC en 25 ml de dioxano, a esta disolución se le agregó lentamente y con agitación constante 20.41 ml (300 % en exceso) de una solución comercial de hipoclorito de sodio que contenía 6% de cloro activo. Esta mezcla se agitó vigorosamente 1 h a temperatura ambiente y 2 h a 45 °C.

Al finalizar el tiempo de reacción se aciduló hasta un pH = 0 con ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose un polímero de color blanco. Se filtró la mezcla a vacío y se lavó dos veces redisolviendo en dioxano y reprecipitando con agua. El producto se secó en la estufa de vacío durante 24 h a 60 °C.

Funcionalización: 0.1115 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (1.16 %).

##### Experimento 2.2

Se modificó la técnica anterior agregando ahora 29 ml (400 % en exceso) de la solución de hipoclorito de sodio.

IR: Mostró las bandas de 3448, 1730 y la de  $1682\text{ cm}^{-1}$  (espectro 10).

Funcionalización: 0.1154 meq de H<sup>+</sup>/ g de polímero (1.2 %).

Tg (termograma 2): 107.54 °C.

### Experimento 2.3

Se modificó nuevamente la cantidad de solución de hipoclorito de sodio, agregando así 81.64 ml (1200 % en exceso).

Funcionalización: 0.1625 meq de H<sup>+</sup>/ g de polímero (1.69 %).

Técnica 2. Empleando Cl<sub>2</sub> (g).

Obtención de cloro gaseoso<sup>40</sup>.

En un matraz de bola de 250 ml de tres bocas equipado con un embudo de adición y una conexión para dirigir el gas a las trampas (esquema D), se colocaron 10.58 g de permanganato de potasio y se fué agregando gota a gota 63.7 ml de ácido clorhídrico concentrado hasta que no se observó desprendimiento de cloro (en este punto se calentó la mezcla hasta ebullición con el fin de obtener la máxima eficiencia en la reacción). El cloro pasó a través de dos trampas, una para lavado con agua y la otra con ácido sulfúrico concentrado para secarlo, finalmente el gas se hizo pasar al matraz de reacción para efectuar la oxidación.

### Experimento 3.1

En un matraz de bola de 250 ml de tres bocas con un refrigerante en posición de reflujo, un termómetro y una conexión para burbujear gas (esquema E), se disolvieron 0.8 g (0.0019 mol de C=O) de PSAC en 25 ml de dioxano, a esta disolución se le añadieron 4.8 g (0.12 mol) de hidróxido de sodio y se hicieron pasar en un exceso del 300 % 4.03 l (0.1673 mol) de cloro gaseoso manteniendo una agitación vigorosa y constante 1 h a temperatura ambiente y 2 h a 45 °C.

Con el fin de obtener el ácido correspondiente, la mezcla de reacción se aciduló hasta un pH = 0, se le agregó agua para precipitar y se filtró a vacío obteniendo así un polímero de color blanco, el cual se lavó dos veces redisolviendo el sólido en dioxano y reprecipitando con agua. Posteriormente se secó el producto en la estufa de vacío a 60 °C.

IR: 1622  $\text{cm}^{-1}$  (espectro 11).

Funcionalización: 0.0707 meq de  $\text{H}^+$ /g de polímero (0.74 %).

### Experimento 3.2

En esta prueba se aumentó hasta 1000 % en exceso la cantidad de cloro adicionado, es decir 5.39 l (0.2331 mol).

IR: 3440 y 1682  $\text{cm}^{-1}$  (espectro 12).

Funcionalización: 0.4212 meq de  $\text{H}^+$ /g de polímero (4.38 %).

### Experimento 3.3

Se pasó una corriente de cloro comercial, el cual se hizo burbujear sobre la solución de PSAC en dioxano. El tiempo de reacción fué 1 h a 45 °C y 20 min. a 70 °C.

La funcionalidad obtenida fué de 4.85 % (0.4663 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero).

### Técnica 3. Utilizando hipoclorito de calcio.

#### Experimento 4.1

En una matraz de bola de tres bocas de 250 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un termómetro (esquema B), se disolvieron 0.8 g (0.0024 mol de C=O) de PSAC en 25 ml de dioxano; posteriormente a la solución se añadieron 4.8 g (0.12 mol) de hidróxido de sodio y finalmente se le agregó 7.78 g. (0.0353 mol) de hipoclorito de calcio comercial (65 % de cloro activo) en un exceso de 1000 %. La mezcla se agitó vigorosamente 1 h a 45 °C y 1 h a 70 °C.

Una vez terminado el tiempo de reacción, la suspensión se aciduló hasta un pH = 0 con ácido clorhídrico concentrado y se precipitó con agua para después filtrarlo a vacío, obteniendo un sólido de color blanco. Este producto se lavó dos veces redisolviendo el polímero en dioxano y reprecipitando con agua; finalmente se secó en la estufa de vacío a 60 °C por espacio de 24 h.

Funcionalización: 0.1606 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (1.67 %)

Se llevaron a cabo cinco experimentos más modificando las variables que se muestran en la tabla 4.2 para encontrar las condiciones de reacción adecuadas:

TABLA 4.2 (VARIABLES)			
Exp .	Ca(OCl) <sub>2</sub> (g)	NaOH (g)	Condiciones de reacción
4.2	7.78	4.8	1h a Ta, 1h a 45°C
4.3	7.78	4.8	2h a 45°C
4.4	7.78	4.8	1h a Ta, 2h a 45°C
4.5	7.78	4.8	1h a Ta, 2h a 45°C y 2h a 60°C
4.6	7.78	4.8	1h a Ta, 2h a 45°C, 2h a 60°C, 2h a 70°C
4.7	3.90	2.4	1h a Ta, 2h a 45°C y 2h a 60°C

NOTA: la temperatura considerada como ambiente es 20°C.

Obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 4.3:

TABLA 4.3 (RESULTADOS)			
Exp.	Cuantificación meq H <sup>+</sup> /g pol.	Espectro IR	Termograma DSC
4.2	0.1962	--	3
4.3	0.2135	--	---
4.4	0.2962	--	---
4.5	0.4250	13	4
4.6	0.4289	--	---
4.7	0.4039	14	5

#### 4.1.2 SINTESIS DEL POLIESTIRENO MODIFICADO CON GRUPOS SUCCINILO (PSSU).

##### 4.1.2.1 Preparación del anhídrido succínico.<sup>40</sup>

En un matraz de bola con un refrigerante en posición de reflujo, se colocaron 53.1 g (0.45 mol) de ácido succínico y 42.4 ml (0.4498 mol) de anhídrido acético, se calentó la mezcla y se mantuvo a reflujo durante 4 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, el producto se filtró a vacío y se lavó dos veces con éter anhidro y se colocó en un desecador por espacio de 12 h.

Punto de fusión: 112-114 °C.

Recuperación: 96.26 %

#### 4.1.2.2 Obtención del poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU).<sup>5</sup>

##### Experimento 5.1

En matraz de bola tres bocas de 250 ml con un refrigerante en posición de reflujo y un termómetro de 100 °C (esquema B), se disolvieron 3 g (0.0288 mol) de poliestireno lineal ( $M_n = 80,000$ ) en 50 ml de nitrobenzono (1 % de agua); a la mezcla se agregaron 8 g (0.0599 mol) de cloruro de aluminio anhidro y se mantuvo en agitación vigorosa por espacio de una hora. Posteriormente se agregaron 3.7 g de anhídrido succínico al 80 % de pureza (0.0363 mol) y se calentó la mezcla de reacción a 70 °C con agitación constante durante dos horas.

Se añadió etanol para precipitar el polímero y posteriormente se filtró a vacío obteniéndose un sólido color gris oxford. Este polímero se lavó dos veces redisolviéndolo en diclorometano y reprecipitándolo con etanol. El producto se secó al vacío a 60 °C por 6 h.

IR: 3440, 1740, 1686  $\text{cm}^{-1}$  (espectro 15).

Tg (termograma 6): 128.35 °C.

Funcionalización: 0.3969 meq de  $\text{H}^+$ /g de polímero (4.13 %)

Se realizaron 12 experimentos modificando las variables que se muestran en la tabla 4.4.

TABLA 4.4 (VARIABLES)				
Exp.	Disolv. (ml)	AlCl <sub>3</sub> (g)	Anh. Suc. (g)	Condiciones de reacción
5.2	50	8	3	2h a 45°C
5.3	50	8	3	3h a 45°C
5.4	70	8	3	3h a 45°C
5.5	50	8	3	1h a 45°C
5.6	100	8	3	2h a 45°C
5.7	135	8	3	2h a 20°C
5.8	120	8	3	30min. a 5°C y 1.5h a 20°C
5.9	120	8	3	2h a 10°C
5.10	170	16	6	2h a 10°C
5.11	120	4	3	2h a 10°C
5.12	100	4	3	2h a 10°C
5.13	100	6.75 (**)	3	2h a 10°C

\*\* El catalizador utilizado fue SnCl<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se muestran en la tabla 4.5.

TABLA 4.5 (RESULTADOS)			
Exp.	Cuantificación meq H <sup>+</sup> /g pol.	Espectro IR	Termograma DSC
5.2	0.0212	16	--
5.3	0.2510	17	7
5.4	0.1712	--	--
5.5	0.4625	18	8
5.6	0.3510	19	9
5.7	0.2231	--	10
5.8	0.2856	--	11
5.9	0.5442	20	12
5.10	0.3808	21	13
5.11	0.4721	--	--
5.12	0.4288	22	14
5.13	0.2808	--	--

## 4.2 CINÉTICA

### 4.2.1 Cinética para la obtención del poliestireno modificado con grupos acetilo (PSAC).

Se repitió el experimento 1.4 usando 2.3 g de cloruro de aluminio y 0.78 ml de anhídrido acético. Se tomaron muestras de 5 ml de la mezcla de reacción a diferentes tiempos; las se colocaron en tubos de ensayo de 20 ml e inmediatamente se les agregó 10 ml de etanol para precipitar el polímero y terminar la reacción. El producto sólido se separó por filtración a vacío, posteriormente se lavó dos veces redisolviéndolo en diclorometano y reprecipitándolo con etanol. Los sólidos se secaron en la estufa de vacío por espacio de 6 h a 60 °C.

Los tiempos de toma de muestras se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	1a cinética (min)	2a cinética (s)	3a cinética (s)
M0	0	0	0
M1	3	30	7
M2	8	60	14
M3	13	90	21
M4	21	120	32
M5	29	150	41
M6	41	180	48
M7	56	210	56
M8	71	900	65
M9	91	---	73
M10	111	---	81
M11	120	---	90

Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas 4, 5, 6 y 7.

#### 4.2.2 Cinética para la obtención del poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA).

Se repitió el experimento 4.7 usando 0.8 g de PSAC. Se tomaron muestras de 5 ml de la mezcla polimérica a: 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.42, 1.83, 2.33, 2.83, 3.33, 3.83, 4.33 y 5 horas, y se colocaron en tubos de ensayo de 50 ml. Se precipitó el polímero con 10 ml de agua con el fin de "apagar" la reacción y posteriormente se aciduló hasta un pH = 0 con ácido clorhídrico concentrado. Se filtró el polímero a vacío para separar el producto, que se secó en al vacío a 60 °C durante 18 h.

Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 9.

#### 4.2.3 Cinética para la obtención del poliestireno modificado con grupos succinilo (PSSU).

Se repitió el experimento 5.11, tomando muestras de 5 ml del seno de la reacción a: 0, 1, 3, 8, 13, 21, 29, 41, 56, 71, 91, 111 y 120 minutos. Las muestras se colocaron en tubos de ensayo de 20 ml, se precipitaron con 10 ml de etanol y se filtraron al vacío. Los sólidos

obtenidos se lavaron dos veces consecutivamente redisolviendo con diclorometano y precipitando con etanol. Posteriormente se secaron al vacío por espacio de 6 h a 60 °C.

Los resultados obtenidos para en este experimento se muestran en la gráfica No. 11.

#### 4.3 ESCALAMIENTO DE LAS REACCIONES DE FUNCIONALIZACION

##### 4.3.1 Escalamiento para la obtención del poliestireno modificado con grupos acetilo.

Se tomó como base la relación de equivalentes de reactivos descrita en el experimento 1.4.

##### Experimento 6.1. Escalamiento a 10 g

En un matraz de bola de tres bocas de 250 ml se disolvieron 10 g de poliestireno lineal ( $M_n = 80,000$ ) en 120 ml de nitrobenzeno anhidro, a esta solución se agregaron 7.7 g de cloruro de aluminio anhidro y se dejó agitando la mezcla un hora. Posteriormente se añadieron 2.7 ml de anhídrido acético y la mezcla se agitó durante 15 minutos, durante este tiempo se siguió la cinética de la reacción (gráfica No. 13). Finalmente el polímero se precipitó, lavó y secó para su análisis posterior.

Recuperación: 87.25 %

Funcionalización: 3.3177 mmol de C=O/ g de polímero (34.50 %)

#### Experimento 6.2 Escalamiento a 30 g

En un matraz de bola de tres bocas de un litro (esquema F), se disolvieron 30 g de poliestireno lineal ( $M_n = 80,000$ ) en 320 ml de nitrobenceno anhidro y se agregaron 23 g de cloruro de aluminio y 8.0 ml de anhídrido acético. La mezcla se agitó mecánicamente durante 15 minutos y se midió la cinética de la reacción (gráfica 13). Posteriormente se precipitó y lavó el polímero.

Recuperación: 93.45 %

Funcionalidad: 3.3423 mmol de C=O/ g de polímero (34.76 %)

#### Experimento 6.3 Escalamiento a 100 g

En un matraz de bola de tres bocas de 3 litros se disolvieron 100 g de poliestireno ( $M_n = 80,000$ ) en 1170 ml. de nitrobenceno posteriormente se agregaron 77 g de cloruro de aluminio y 27 ml de anhídrido acético, la mezcla se agitó mecánicamente durante 15 minutos. al finalizar el tiempo de reacción el polímero se precipitó con etanol. Los resultados de la cinética se muestran en la gráfica No. 13.

Recuperación: 89.75 %

Funcionalización: 3.7029 mmol de C=O/ g de polímero (38.51 %)

#### 4.3.2 Escalamiento para la obtención del poliestireno modificado con grupos carboxilo (PSCA).

El experimento 4.7 sirvió como base para el escalamiento de la reacción de oxidación de 3, 10, 30 y 100 g. Se conservaron todas las relaciones molares de reactivos y disolvente.

##### Experimento 7.1 Escalamiento a 3 g

En un matraz de bola con tres bocas de 250 ml equipado con un refrigerante como sistema de venteo, se disolvieron 3 g de PSAC 100 ml de dioxano, posteriormente se agregaron a la solución 18 g de hidróxido de sodio y 28 g de hipoclorito de calcio. Se agitó la mezcla de reacción 1 h a temperatura ambiente, 2 h a 45 °C y 2 h a 60 °C; en este tiempo se siguió la cinética de la reacción, los resultados se presentan en la gráfica 14. El producto obtenido se precipitó, filtró, lavó y se secó al vacío a 60 °C por espacio de 24 h.

Recuperación: 92.18 %

Funcionalidad: 0.4308 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (4.48 %)

##### Experimento 7.2 Escalamiento a 10 g

En un matraz de bola con tres bocas de 1 litro equipado con un refrigerante como sistema de venteo (esquema G), se disolvieron 10 g de PSAC en 300 ml de dioxano, a esta solución se agregaron 30 g de hidróxido de sodio y 46 g de hipoclorito de calcio. Se agitó la mezcla mecánicamente. Los resultados de la cinética se muestran en la gráfica 14. Al finalizar el tiempo de reacción se precipitó y lavó el polímero.

Recuperación: 93.48 %

Funcionalización: 0.4327 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (4.50 %)

#### Experimento 7.3 Escalamiento a 30 g

En un matraz de bola con tres bocas de tres litros equipado con un refrigerante como sistema de venteo se disolvieron 30 g de PSAC en 900 ml de dioxano y posteriormente se agregaron 90 g de hidróxido de sodio y 140 g de hipoclorito de calcio. La mezcla se agitó mecánicamente. En la gráfica 14 se muestran los resultados obtenidos en el desarrollo de la cinética.

Recuperación: 97.05 %

Funcionalización: 0.4712 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (4.90 %)

#### Experimento 7.4 Escalamiento a 100 g

En un matraz de bola con tres bocas de cinco litros equipado con un refrigerante como sistema de venteo se disolvieron 100 g de PSAC en 3 litros de dioxano, a esta solución se agregaron 300 g de hidróxido de sodio y 463 g de hipoclorito de calcio. Se agitó la mezcla mecánicamente. Los resultados de la cinética se observan en la gráfica 14.

Recuperación: 91.70 %

Funcionalización: 0.5595 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (5.82 %)

#### 4.3.3 Escalamiento para la obtención del poliestireno modificado con grupos succinilo (PPSU).

Tomando como base el experimento 5.14 se realizaron las pruebas para realizar los escalamientos de PSSU a 10, 30 y 100 g. Las relaciones molares del disolvente, reactivos y catalizador se conservaron a lo largo de las experimentaciones siguientes.

##### Experimento 8.1 Escalamiento a 10 g

En un matraz de bola de un litro de tres bocas (esquema G), se disolvieron 10 g de poliestireno ( $M_n = 80,000$ ) en 335 ml de nitrobenceno anhidro, una vez disuelto se agregaron 13.35 g de cloruro de aluminio anhidro y se dejó agitando mecánicamente por espacio de 2 h; posteriormente se agregaron 12.35 g de anhídrido succínico en forma sólida. Se siguió la cinética de la reacción durante las dos horas (los resultados se muestran en la gráfica 15). Después se precipitó, lavó, filtró y secó el polímero obtenido en una estufa de vacío por espacio de 6 h a 60 °C.

Recuperación: 91.45 %

Funcionalización: 0.4181 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (4.35 %)

##### Experimento 8.2 Escalamiento a 30 g

Se siguió el procedimiento anterior utilizando un matraz de bola de tres litros de tres bocas. Se disolvieron 30 g de poliestireno ( $M_n = 80,000$ ) en un litro de nitrobenceno a la solución se agregaron posteriormente 40 g de cloruro de aluminio y 37 g de anhídrido succínico. Los resultados de esta cinética se muestran en la gráfica 15.

Recuperación: 89.51 %

Funcionalidad: 0.4269 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (4.44 %)

#### Experimento 8.3 Escalamiento a 100 g

Se siguió el procedimiento anterior usando un matraz de bola de cinco litros de tres bocas, 100 g de poliestireno (Mn = 80,000), tres litros de nitrobenzeno anhidro, 134 g de cloruro de aluminio y 110 g de anhídrido succínico. En la gráfica 15 se presentan los resultados obtenidos en la cinética de esta reacción.

Recuperación: 81.62 %

Funcionalidad: 0.3317 meq de H<sup>+</sup>/g de polímero (3.45 %)

#### 4.4 PREPARACION DE MEZCLAS

##### Experimento 9.1

Se pesaron por separado 1.8 g de poliamida amorfa (ZY330), 0.41 g de PSSU con una funcionalización de 4.44 % y 0.8 g de poliestireno lineal (Mn = 80,000). Se colocaron posteriormente los tres polímeros en un vaso de precipitado de 10 ml y se agitaron durante cinco segundos y a continuación los polímeros se agregaron al equipo Minimax Molder Modelo CS-183 MMX, en donde se fundieron y se mezclaron por espacio de 4 minutos. Una vez hecha la mezcla (M1A) se

extrajo en forma de alambre que pasó por un lijador y se cortó para obtener "pellets".

IR (espectro 23)

Tg (°C) : 96.64 y 130.94 (Termograma 17)

En la tabla 4.6 se muestran las diferentes proporciones de poliestireno funcionalizado utilizadas para realizar las mezclas y se hace referencia a los resultados obtenidos.

TABLA 4.6						
Exp.	Nombre	PA (%w)	PS (%w)	PS funciona- lizado (%w)	Espectro IR	Termograma DSC
9.2	M2	60	7.20	PSSU 32.80	24	18
9.3	M3	60	26.43	PSCA 13.57	25	19
9.4	M4	60	7.20	PSCA 32.80	26	20
9.5	BCO.	60	40.00	-----	27	---

#### 4.5 CUANTIFICACION DE GRUPOS FUNCIONALES

##### 4.5.1 Cuantificación de cloruros por el "Método de Volhard".<sup>32</sup>

Se pesaron muestras de 0.1 g de PSCM por duplicado, se les agregaron 5 ml de agua desionizada y dos gotas de ácido nítrico concentrado; la mezcla se agitó por espacio de seis horas. Posteriormente se filtró y se lavó el polímero con agua desionizada. El filtrado obtenido se aforó a 25 ml con agua desionizada.

Se preparó un blanco con agua desionizada y dos gotas de ácido nítrico concentrado.

Al blanco y a las dos muestras se les adicionaron tres mililitros de una solución 0.0065 M de nitrato de plata y se agitaron por unos minutos, posteriormente se agregaron 0.5 ml de una solución al 40 % de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en agua desionizada y antes de titular se adicionó 1 ml de nitrobenzeno.

El exceso de cloruro de plata se tituló con una solución 0.01 M de tiocianato de potasio hasta el vire del nitrato férrico.

#### 4.5.2 Cuantificación de grupos acilo por espectroscopía de IR<sup>5</sup>

Se utilizó la curva patrón obtenida por E. Ramírez (gráfica 16), en la cual se graficó la relación del logaritmo del porcentaje de absorbancias para las señales de  $1492\text{ cm}^{-1}$  y  $1682\text{ cm}^{-1}$  en función de la concentración de grupos acilo para mezclas de acetofenona y poliestireno. En los espectros de los polímeros obtenidos se midió la relación entre las absorbancias del  $1492$  y  $1682\text{ cm}^{-1}$  y se comparó este dato con la curva patrón.

#### 4.5.3 Cuantificación de grupos ácidos para los poliestirenos funcionalizados.<sup>39</sup>

Se pesaron por duplicado muestras de 0.1 g de polímero y se les adicionaron 10 ml de xileno saturado con agua, la mezcla se calentó la mezcla a reflujo por espacio de 2 horas.

Se preparó un blanco con 10 ml de xileno saturado con agua.

El blanco y las dos muestras se titularon con una solución 0.005724 N de KOH en etanol, utilizando tres gotas de una solución al 1% de azul de bromotimol en DMF como indicador. Se adicionan 2 ml. de exceso de la solución de KOH/EtOH hasta coloración azul intenso. Se tituló la suspensión hasta el vire a amarillo claro del indicador con una solución 0.00636 M de HCL/isopropanol.

#### 4.5.4 Cuantificación de poliestireno libre<sup>43</sup> y de la mezcla poliamida-poliestireno<sup>44</sup>.

Se pesó 0.6 g mezcla polimérica en un cilindro elaborado con papel filtro Whatman 40, este cilindro se colocó en un matraz en el equipo de extracción Soxhlet, donde estuvo a reflujo durante 24 horas en 75 ml de xileno. Posteriormente el xileno residual se evaporó por medio de una destilación a presión reducida (5 mm Hg) a 45 °C obteniéndose por diferencia de pesos el poliestireno libre en la mezcla.

El sólido remanente del cilindro se colocó en un matraz de bola de 100 ml que contenía una mezcla 80/20 de m-cresol/ciclohexano (por cada gramo de sólido se agregan 100 ml de mezcla líquida). La suspensión se agitó por 24 h a 25 °C, posteriormente se centrifugó a 1600 rpm durante 20 min.

Se separaron las fases, se coaguló y lavó el polímero con xileno. El sólido se filtró y se secó a vacío a 50 °C durante 5 h.

Se preparó un blanco con una mezcla 60/40 de poliamida-poliestireno y tuvo el tratamiento antes mencionado.

## 4.6 RECUPERACION DE DISOLVENTES.

### 4.6.1 Separación de la mezcla diclorometano-etanol.

En un matraz de bola de dos litros y una boca, equipado con un aparato de destilación fraccionada se colocaron 1.5 l de la mezcla residual diclorometano-etanol y se calentó hasta separar cada fracción:

diclorometano (40.1 °C) : 200 ml

mezcla diclorometano-etanol (42-76 °C): 325 ml

etanol (78.4 °C): 900 ml

quedando en el fondo una mezcla etanol-nitrobenceno (aproximadamente 75 ml).

La mezcla diclorometano-etanol obtenida se trató de la siguiente manera:

En un matraz Erlen Meyer de 4 litros se colocó un litro de la mezcla diclorometano-etanol y un litro de agua, la mezcla se agitó durante 15 minutos y posteriormente se separaron las fases utilizando un embudo de separación.

El diclorometano libre de agua se destiló (40.1 °C) para su reuso, así como también el etanol (78.4 °C).

#### 4.6.2 Separación de la mezcla etanol-nitrobenceno

En un matraz de bola de dos litros y una boca, equipado con un aparato de destilación simple, se colocaron 1.5 l de la mezcla etanol-nitrobenceno y se calentó hasta separar por completo el etanol (1.1 l) (78.4 °C) . En el fondo quedó nitrobenceno que contenía residuos de polímero y reactivos (400 ml).

#### 4.6.3 Purificación de nitrobenceno

En un matraz Erlenmeyer de 4 litros se colocó un litro nitrobenceno residual y un litro de agua, esta mezcla se agitó mecánicamente durante 3 minutos. Se añadieron 3 ml de ácido clorhídrico concentrado y se agitó por espacio de 10 minutos. Posteriormente se filtró la suspensión para eliminar los residuos de reactivo y polímero; el filtrado se llevó a un embudo de separación en donde se obtuvieron las fases acuosa y orgánica. Finalmente el nitrobenceno se destiló (210.9 °C).

Los residuos sólidos y el fondo de la destilación fueron almacenados para su incineración.

#### 4.6.4 Separación de la mezcla dioxano-agua

En un matraz Erlen Meyer de 1 l se colocaron 800 ml de la mezcla residual dioxano-agua y se introdujo a un baño de hielo-acetona a  $\pm 3$  °C. La mezcla se agitó constantemente hasta cristalizar el dioxano, posteriormente se filtró.

Esta técnica se repitió tres veces.

CONCLUSION

Y

RECOMMENDATIONS

## 5.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1.- Se logró la síntesis de dos polímeros:

- Poliestireno modificado con un contenido de 4.2 % de grupos carboxilo y 30.3 % de grupos acetilo.
- Poliestireno modificado con un 4.6 % de grupos succinilo.

2. Los métodos de obtención de los poliestirenos modificados con grupos carboxilo y succinilo son económicamente viables y pueden utilizarse industrialmente.

3. El estudio de la rapidez de la reacción de acetilación mostró que ésta es inmediata, por lo que podría llevarse a cabo en un reactor continuo.

4. El aumento en la temperatura para la reacción de succinilación incrementa el grado de entrecruzamiento y por ello, solo se logró una funcionalización ácida de 4.6 %.

5. El aumento en la cantidad de catalizador en las reacciones de acetilación y succinilación no varía significativamente la funcionalización.

6. Se recomienda realizar el estudio cinético de las reacciones de funcionalización para observar el efecto de la cantidad de disolvente y la temperatura.

7. El aumento en el número de grupos funcionales por gramo de polímero incrementa la temperatura de transición vítrea.

8. Para la reacción de succinilación se recomienda realizar un estudio con diferentes catalizadores con el fin de mejorar el grado de funcionalización y disminuir el entrecruzamiento.

9. La presencia de humedad influye directamente sobre la rapidez de reacción para las acilaciones de Friedel-Crafts, por lo que habría que mantener el sistema completamente cerrado.

10. Las reacciones de acetilación, carboxilación y succinilación tienen un límite en el grado de funcionalización.

11. Para la reacción de carboxilación se sugiere estudiar la síntesis con otro disolvente como por ejemplo el éter metílico del etilenglicol, con el fin de reutilizarlo y evitar la producción de desechos peligrosos.

12. Los poliestirenos funcionalizados con grupos carboxilo y succinilo pueden servir como agentes dispersantes o emulsificantes en la mezcla nylon-poliestireno.

13. El poliestireno modificado con grupos carboxilo es mejor agente dispersante que el succinil poliestireno.

14. Se sugiere probar los estos poliestirenos funcionalizados como agentes compatibilizantes en mezclas de polialcoholes o poliésteres.

BIBLIOGRAPHIA

The image features the word "BIBLIOGRAPHIA" in a bold, sans-serif font. The letters are arranged in two rows: "BI", "LI", "GR", "FI" on the top row, and "B", "O", "A", "A" on the bottom row. A decorative line starts from the left, arches over "BI", dips under "B", arches over "LI", dips under "O", arches over "GR", dips under "A", arches over "FI", dips under "A", and finally arches to the right, ending in a solid black dot.

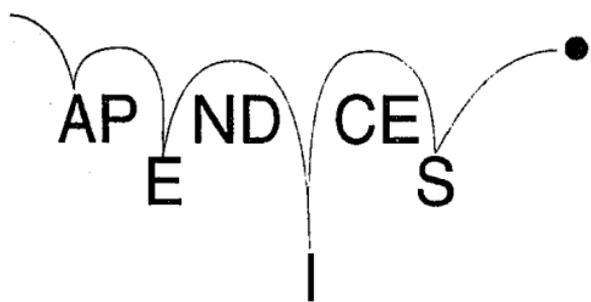
## 6.- BIBLIOGRAFIA

1. Anuario Latinoamericano de los Plásticos, "Importancia de las Mezclas de Polímeros", México (1986).
2. Mason J., "Polymer Blends and Composites", Ed. Plenum Press. N.Y. (1977).
3. Fox D. W y Allen R. B., "Compatibility", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 3, 758-775 (1987).
4. Barlow J. W. y Paul D. R., Ann. Rev. Mater. Sci., 11, 299 (1981).
5. Ramírez E., "Poliestirenos Aminados y Carboxilados, Compatibilizantes de Mezclas de Polímeros. Síntesis y Caracterización", Tesis Facultad de Química, UNAM (1993).
6. Ide F. y Hasegawa A., J. Appl. Polym. Sci., 18, 963 (1974).
7. Sullivan M. y Weiss R., Polym. Eng. Sci., 32, 8, 517 (1992).
8. Propuesta de macroproyecto, "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería vía Extrusión Reactiva", CONACYT. septiembre (1990).
9. Akelah A. y Moet A., "Functionalized Polymers and their Applications", Ed. Chapman and Hall, Londres (1990).
10. Hamaide T., Guyot A., Charlier P. y Jérôme R., Polymer, 32, 6, 1089 (1991)
11. Fréchet J. M., Tetrahedron, 37, 663 (1981).

12. Labana S., "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", Ed. Academic Press Inc. N.Y. (1977).
13. Jones G. D., Ind. and Eng. Chem., 44, 11, 2686 (1952).
44. Pepper K., Paisley H. y Young M., J. Chem Soc., 4097 (1953).
15. Merrifield R., J. Am. Chem. Soc., 85, 2149 (1963).
16. Feinberg R. y Merrifield R., Tetrahedron, 30, 3209 (1974).
17. Sparrow J., Tetrahedron Letters, 52, 4637 (1975).
18. Fréchet J. M., Smet M. D. y Farrall M. J., J. Org. Chem., 44, 11, 474 (1979).
19. Itsuno S, Uchikoshi K. e Ito K., J. Am. Chem. Soc., 112, 8187 (1990).
20. Letsinger R. L., Kornet M. J., Mahadevan V. y Jerina D. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 5163 (1964).
21. Ayres J. T. y Mann C. K., Polymer Letters, 3, 505 (1965).
22. Van Dyke R. E. y Crawford H. E., J. Am. Soc., 73, 2018 (1951).
23. Blankburn G. M., Brown M. J. y Harris M. R., J. Chem. Soc., 676 (1969).
24. Morrison R. T. y Boyd R. N., "Química Orgánica", Ed. Sitesa, México (1987).
25. Fyles T. M. y Leznoff C. C., Can. J. Chem., 54, 935 (1976).

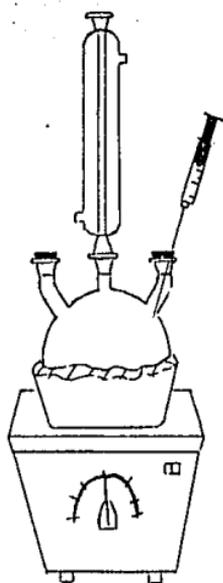
26. Nemes S., Borbely J., Borda J. y Kelen T., Polymer Bull, 27, 2 (1991).
27. Niwa M., Hayashi T. y Yagyu T., Sc. Eng. Rev., Doshisha Univ., 26, 2 (1985).
28. Brockman N. L. y Eisenberg A. E., J. Polym. Sci. Polymer Chem., 21, 3563 (1983).
29. O' Brien R., Chen T. y Rieke R. D., J. Org. Chem., 57, 2667 (1992).
30. Tomita H. y Register R., Macromolecules, 26, 2791 (1993).
31. Rojas-Vertiz D., "Mezclas Poliamida-poliestireno (PA-PS) y Poliamida-elastómero Estireno-butadieno (PA-SBR). Estudio de Compatibilidad por Adición de Poliestireno Sulfonado (PSS)"., Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM (1994).
32. Ramete R. W., "Equilibrio y Análisis Químico", Ed. Fondo Educativo Interamericano México (1983).
33. Mc.Murry J., "Química Orgánica", Ed. Iberoamericana, México (1992).
34. Meyers C. Y, Malte A. M. y Matthews W. S., J. Am. Chem. Soc., 91, 7510 (1969).
35. Sala T. y Sargent M. V. J. C. S. Chem. Comm., 253 (1978).
36. Solomons T. W., "Fundamentos de Química Orgánica", Ed. Limusa México (1990).
37. Chemical Marketing Reporter. 10 de enero de 1994.

38. Kirk-Otmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 3, Ed. Wiley-Interscience (1978).
39. Gaylord N. G., J. Appl. Polym. Sci., 32, 2, 359 (1989).
40. Vogel A. , "Practical Organic Chemistry", Ed. Logmans, Londres (1961).
41. Olah G., "Friedel-Crafts Chemistry", Ed. Wiley-Interscience, N.Y. (1973).
42. Olah G., Kobayashi S. y Tashiro M., J. Am. Ch. Soc., 94, 21, 7448 (1972).
43. Ide F. y Hasewa A., J. Appl. Polym. Sci., 18, 963 (1964).
44. Hergenrother W. y Ambrose R., J. Polym. Sci., 12, 2613 (1974).

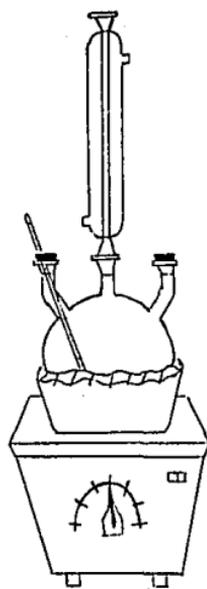


APPENDICES

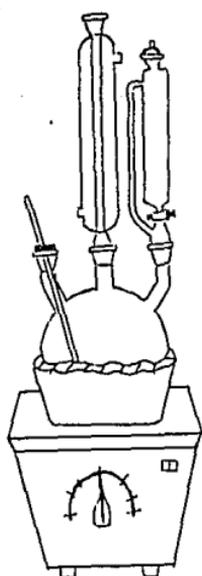
**APENDICE A**  
**ESQUEMAS DE LOS EQUIPOS**



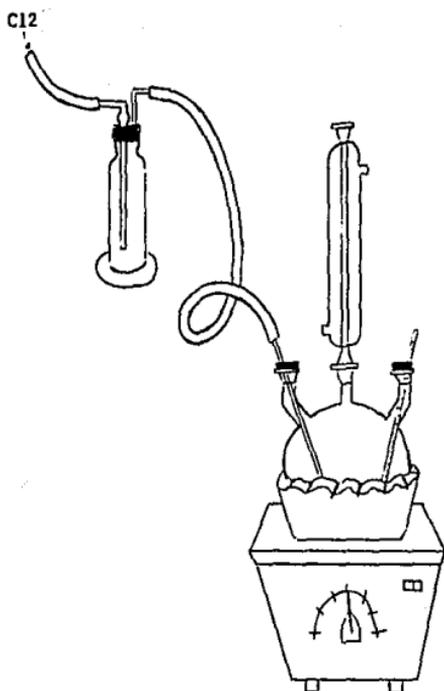
ESQUEMA A



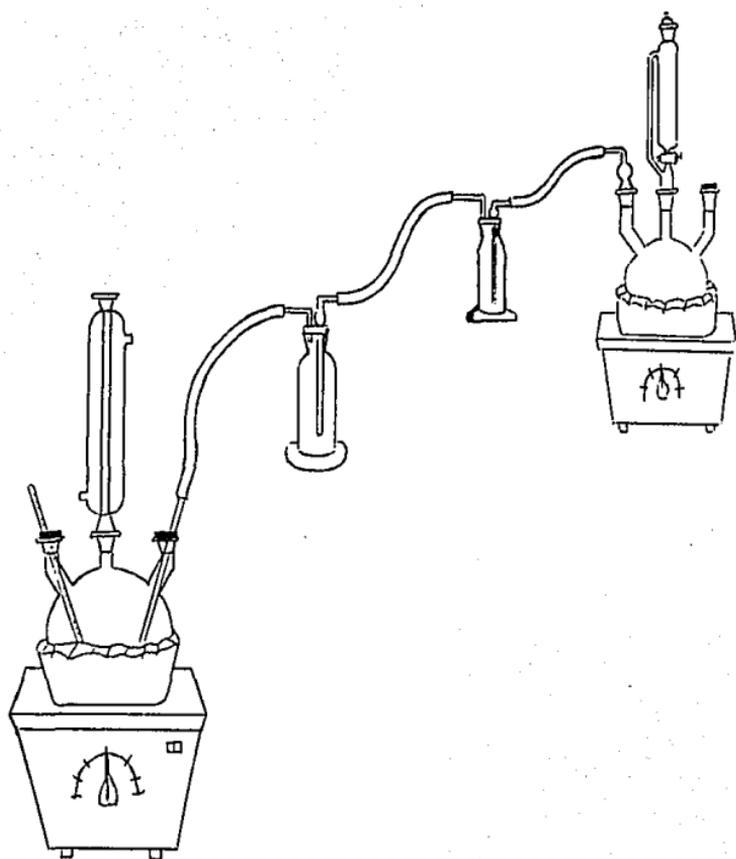
ESQUEMA B



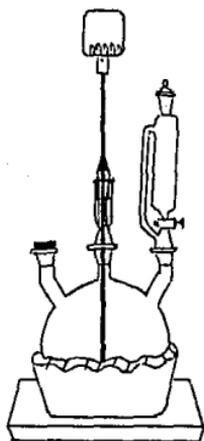
ESQUEMA C



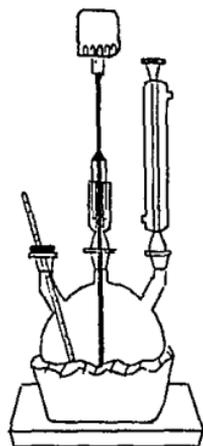
ESQUEMA E



ESQUEMA D

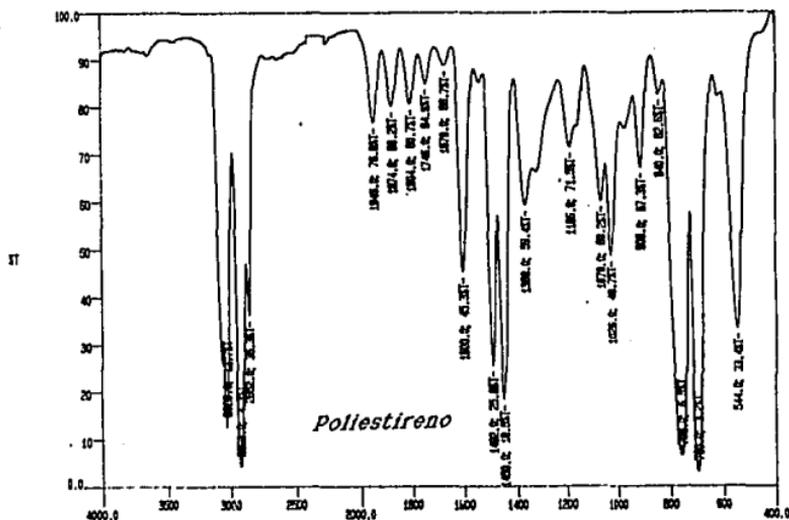


ESQUEMA F



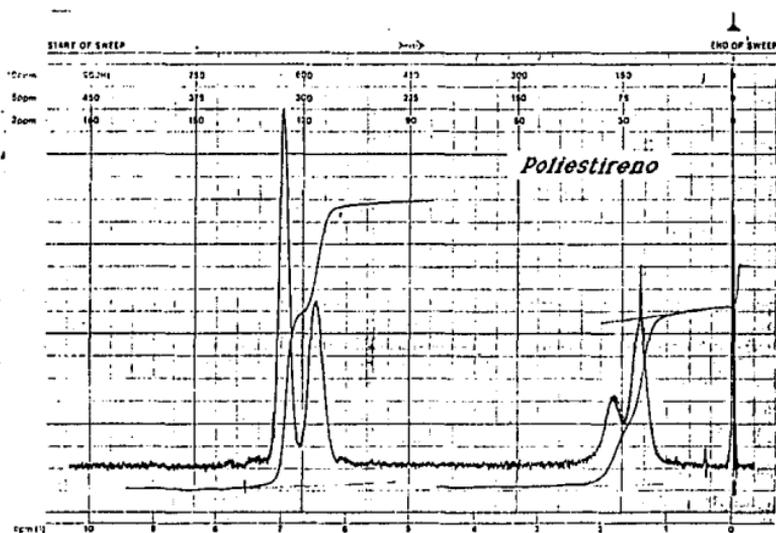
ESQUEMA G

**APENDICE B**  
**ESPECTROS DE INFRARROJO**



Espectro 1

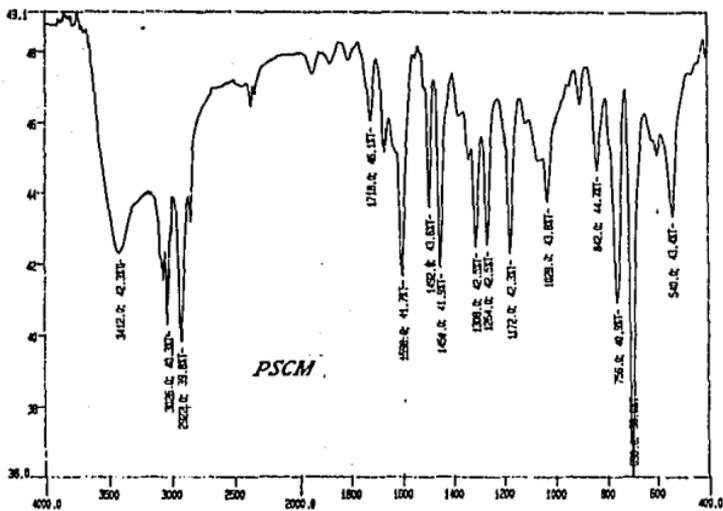
CH-1



Espectro 2

EM-390 90 MHz NMR SPECTRUM METER

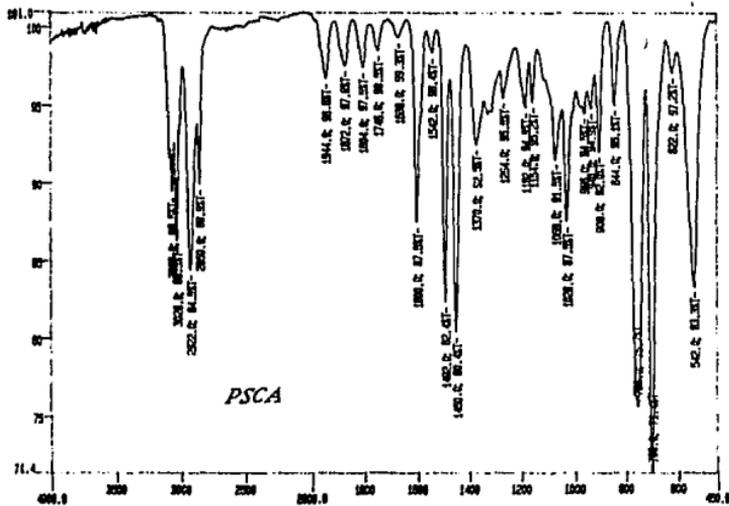
11



*Espectro 3*

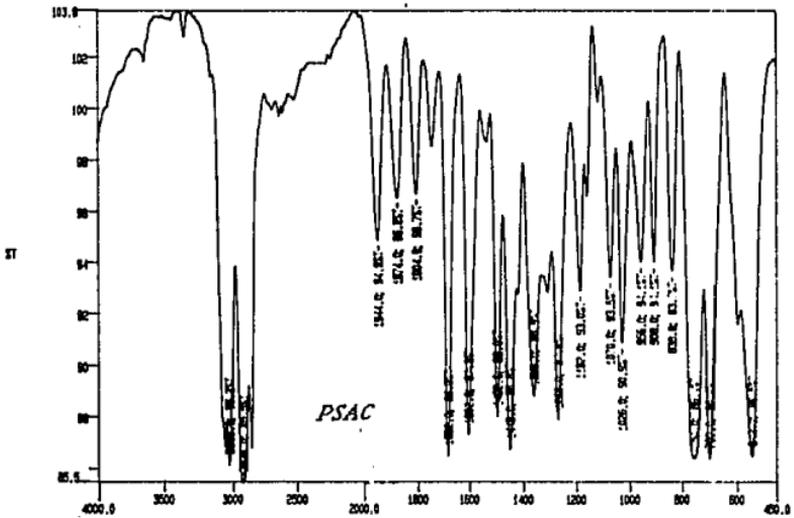
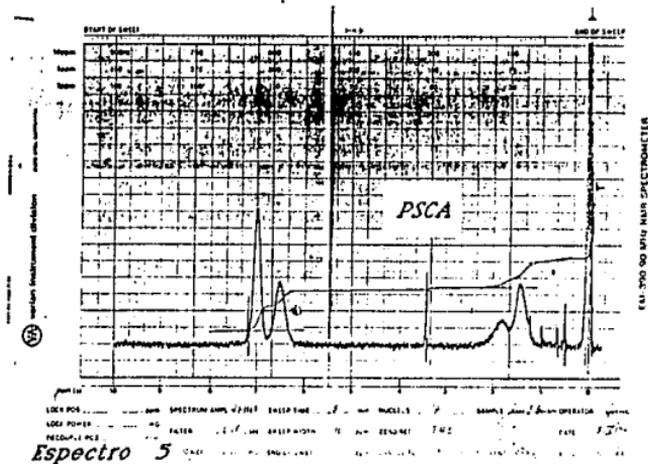
CH-1

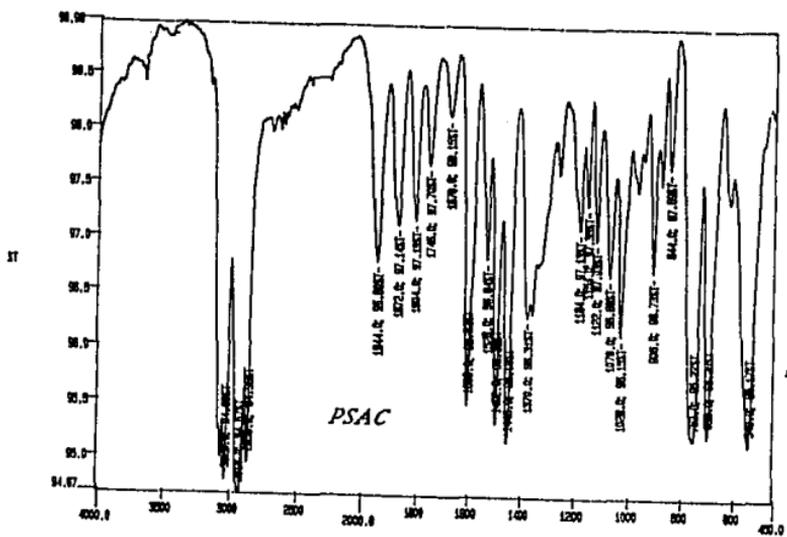
11



*Espectro 4*

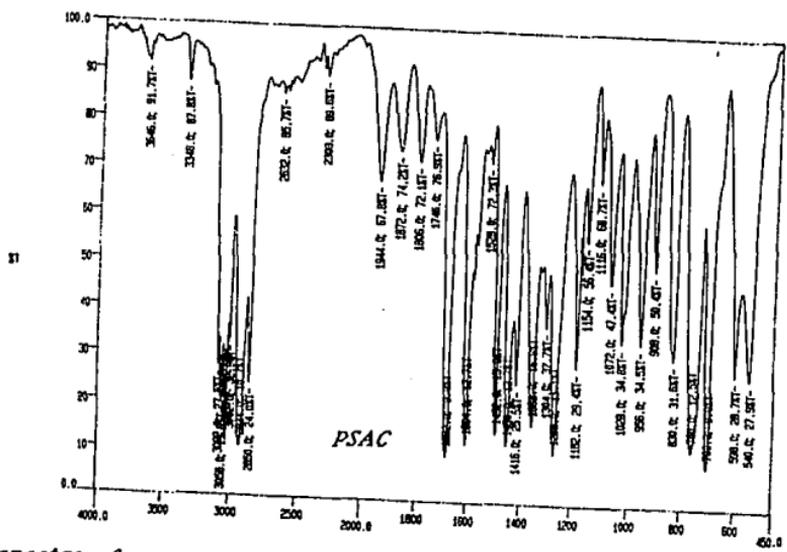
CH-1

**Spectro 6**



*Spectro 7*

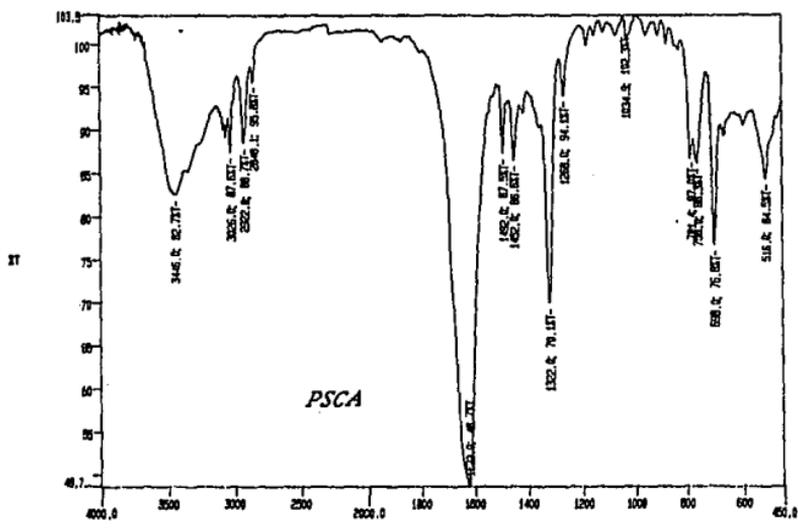
0-1



*Spectro 8*

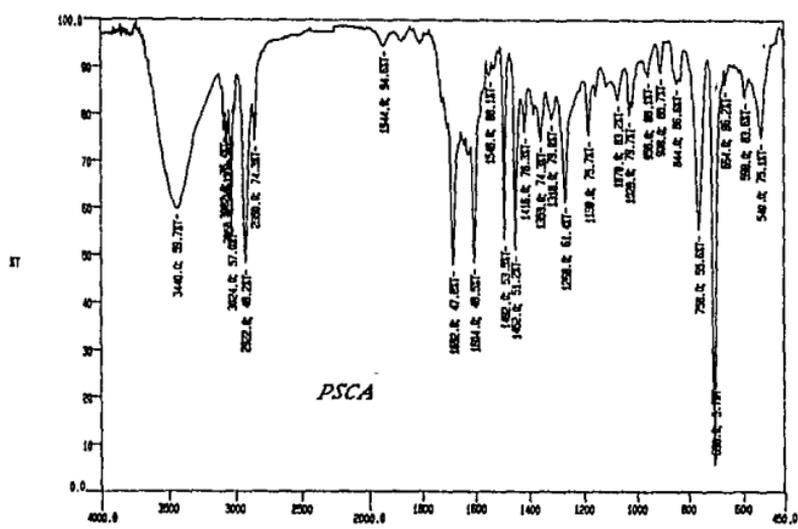
0-1





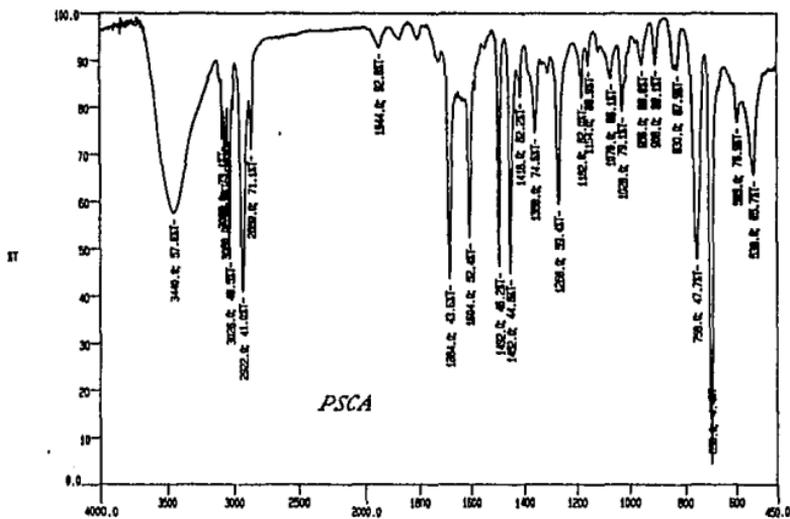
Dr-1

*Espectro 11*



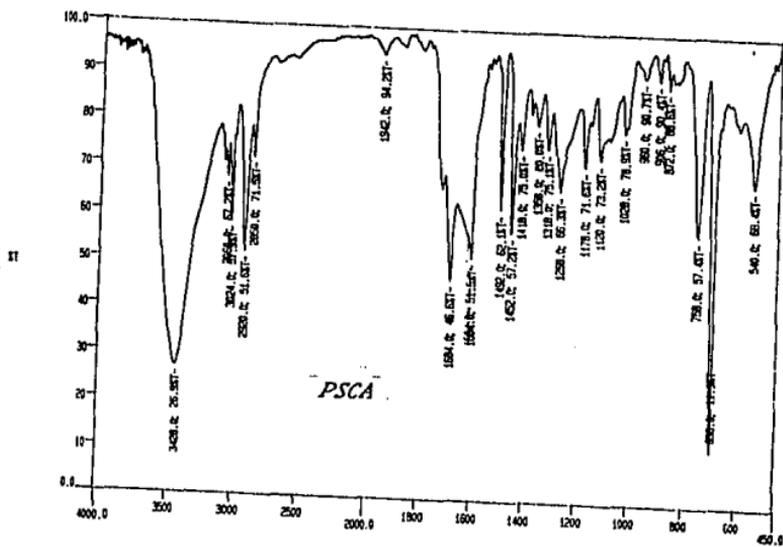
Dr-1

*Espectro 12*



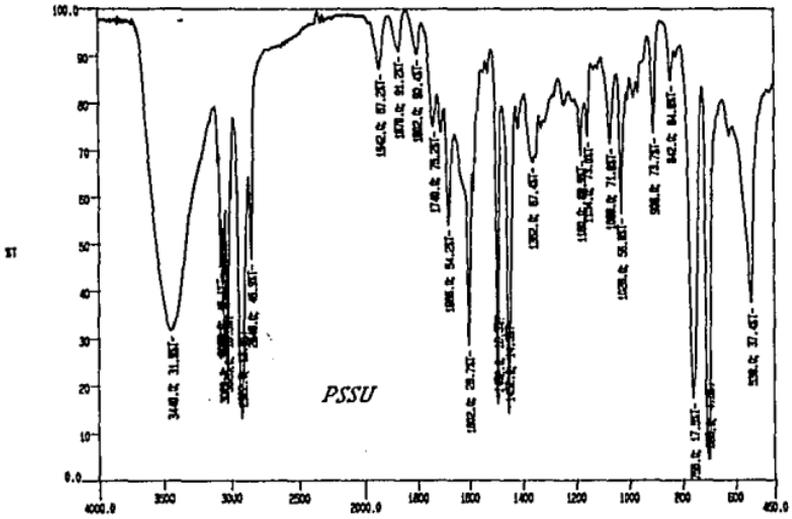
*Spectro 13*

D-1



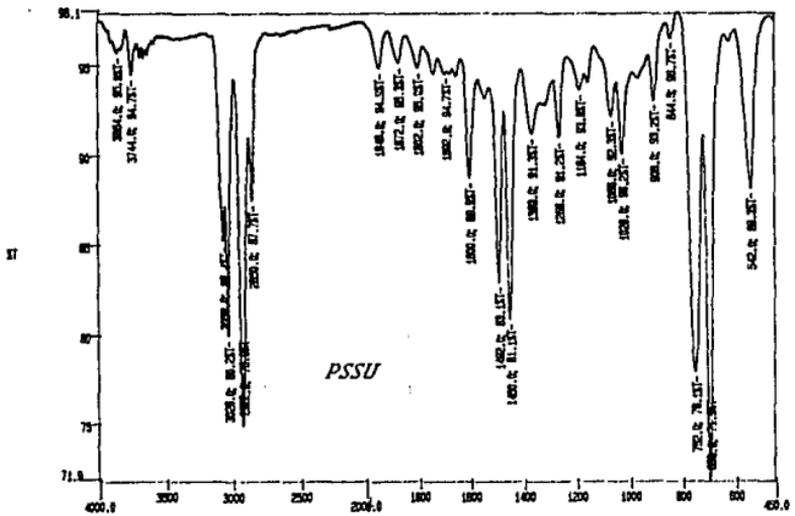
*Spectro 14*

D-1



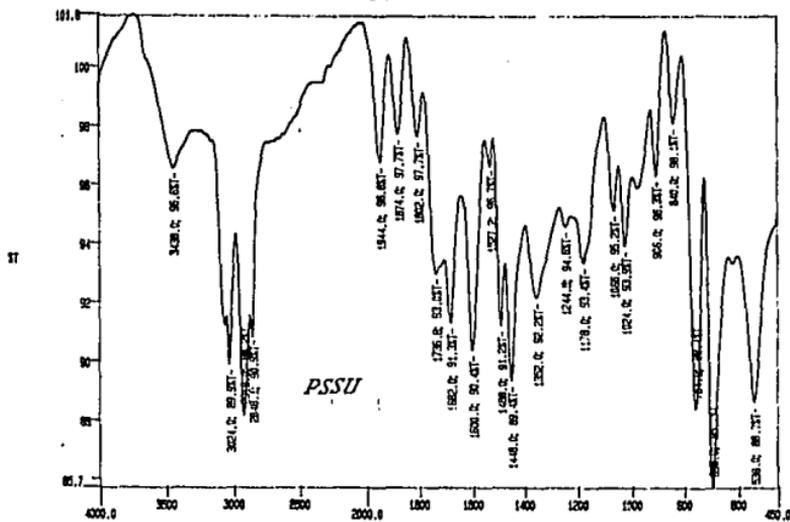
Espectro 15

CH-1



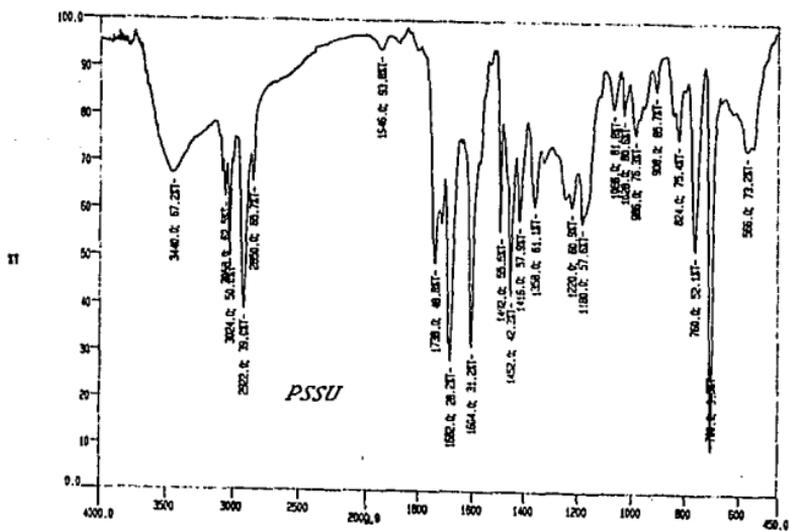
Espectro 16

CH-1



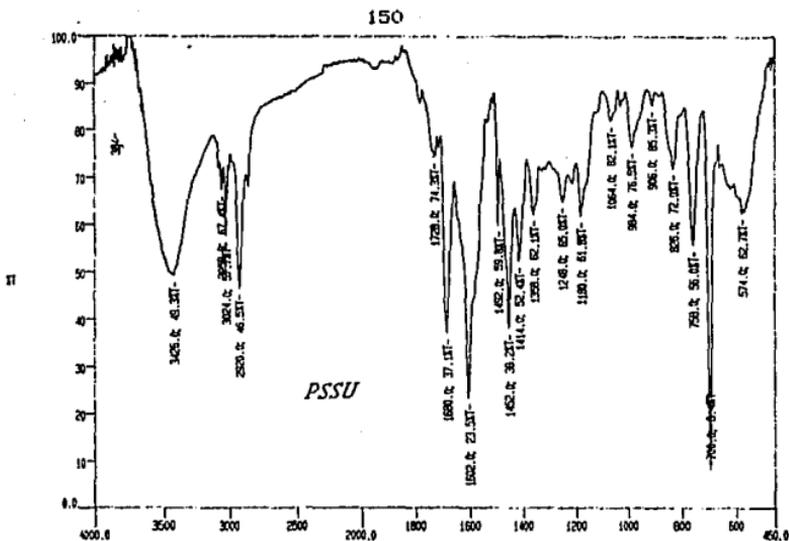
Espectro 17

D-1



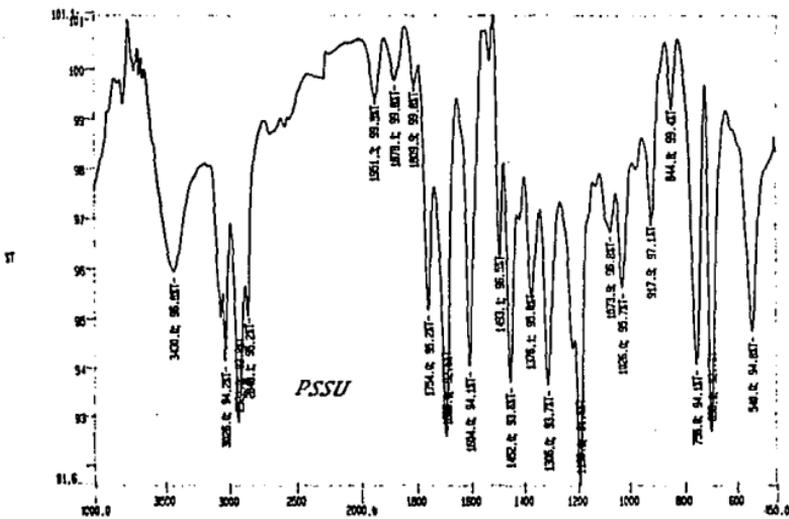
Espectro 18

D-1



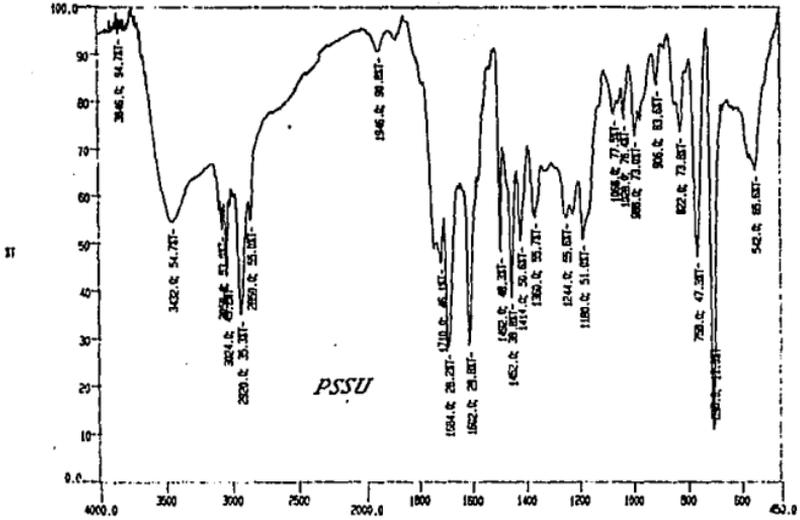
*Espectro 19*

0-1



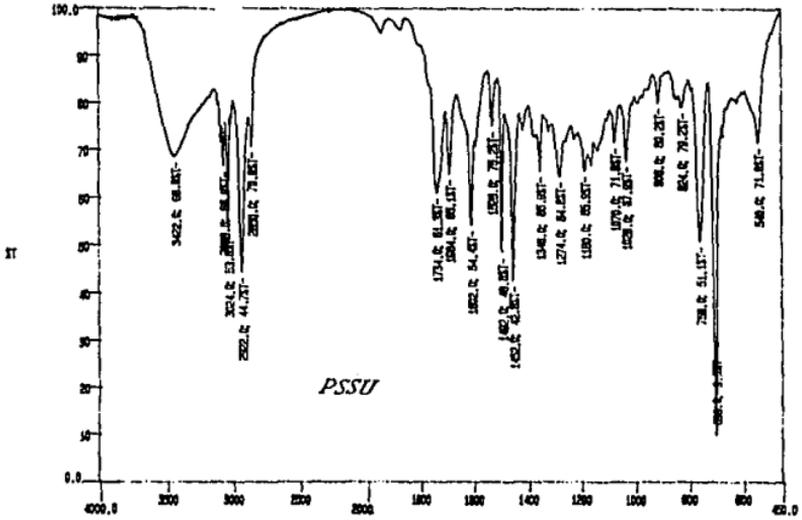
*Espectro 20*

0-1



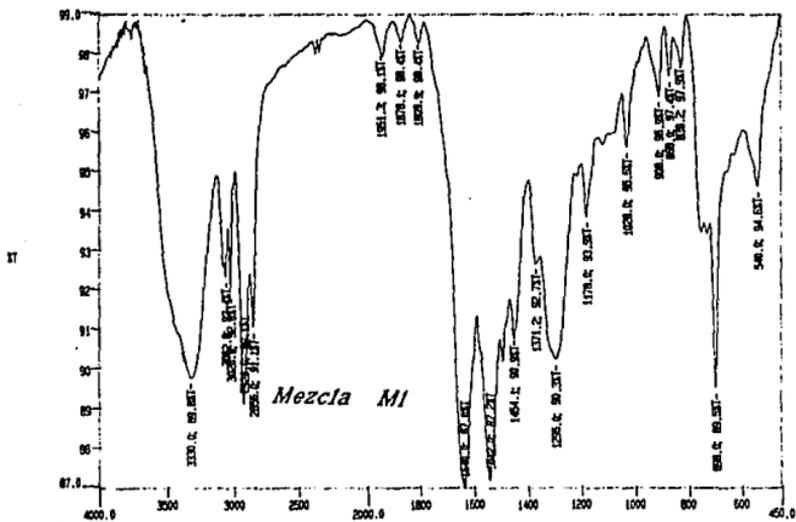
Especro 21

D-1



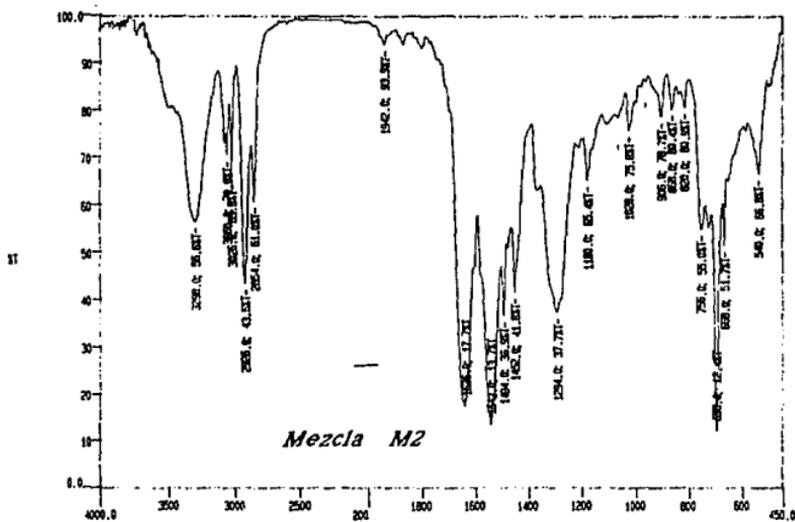
Especro 22

D-1



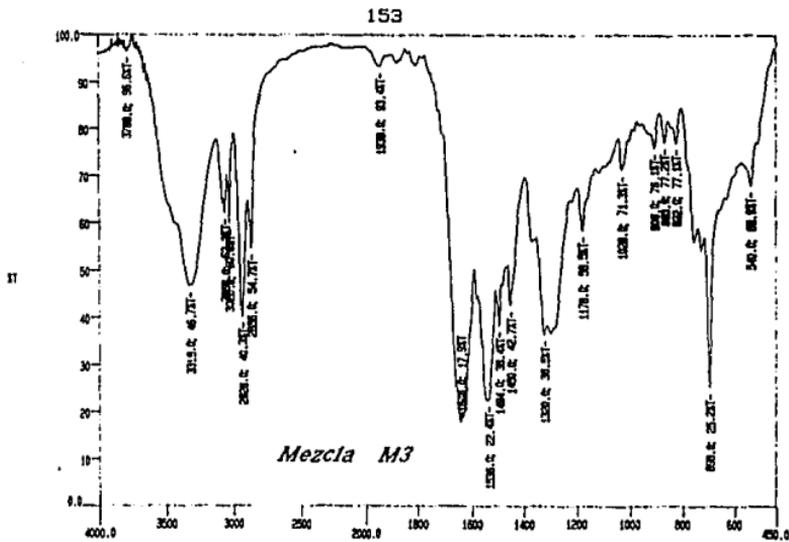
Espectro 23

D-1



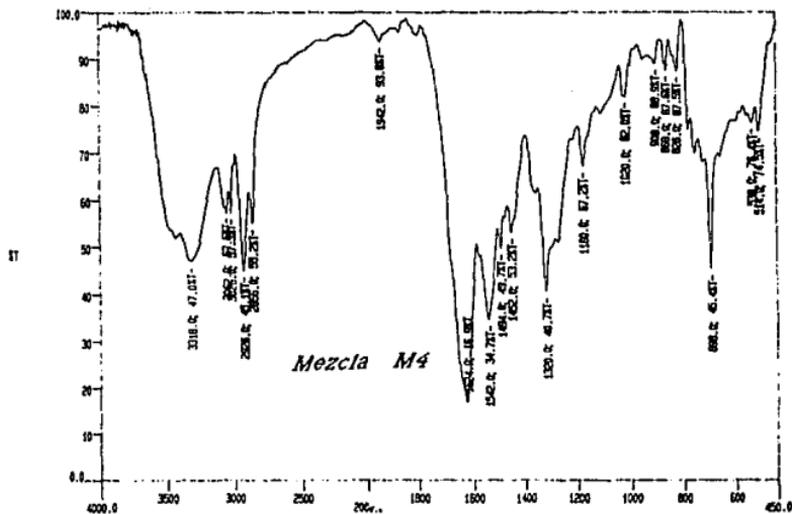
Espectro 24

D-1



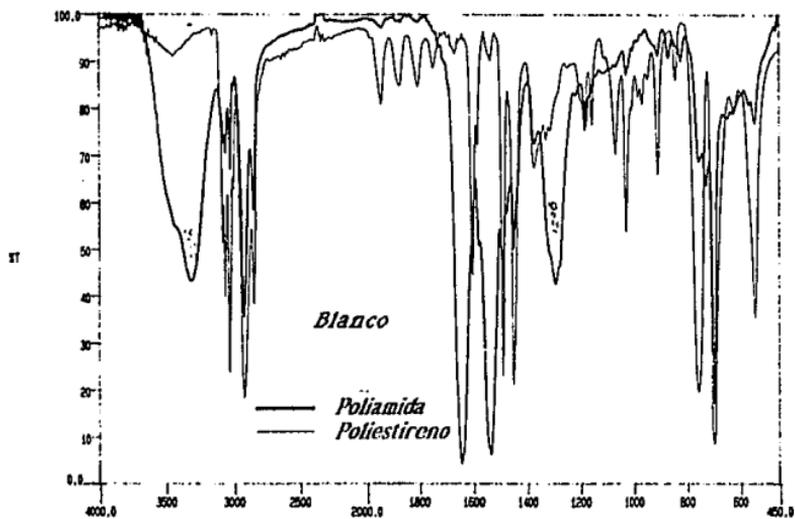
*Espectro 25*

DI-1



*Espectro 26*

DI-1



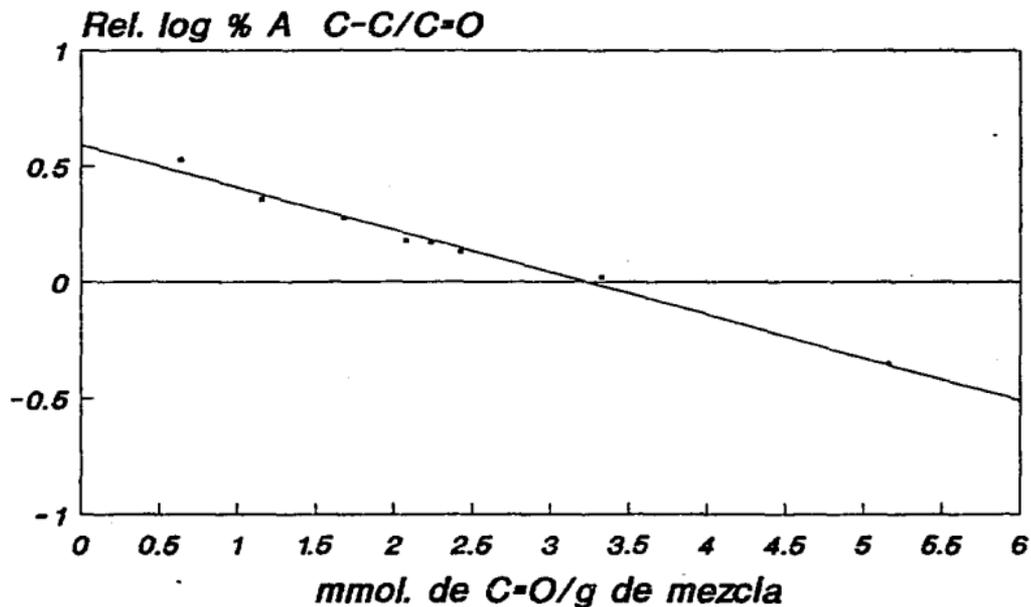
*Espectro 27*

D-1

# *Poliestireno - acetofenona*

## *Relación C-C / C=O*

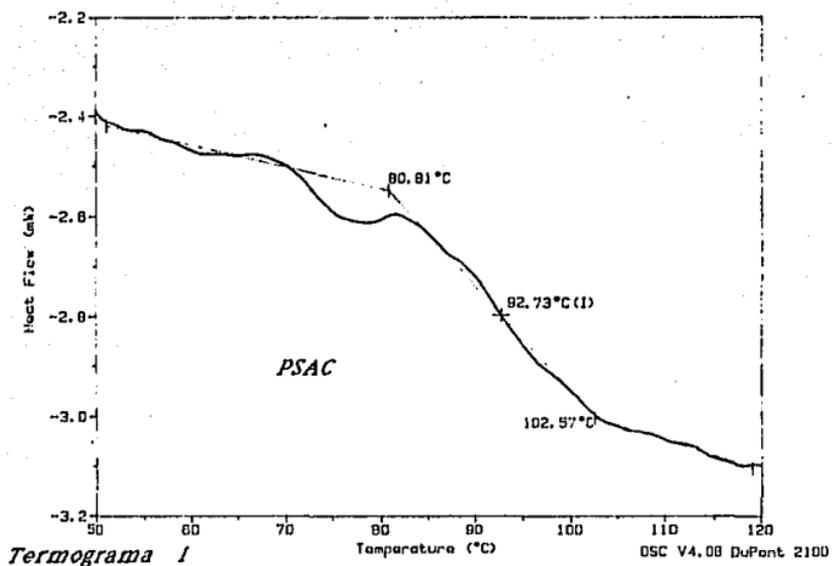
155



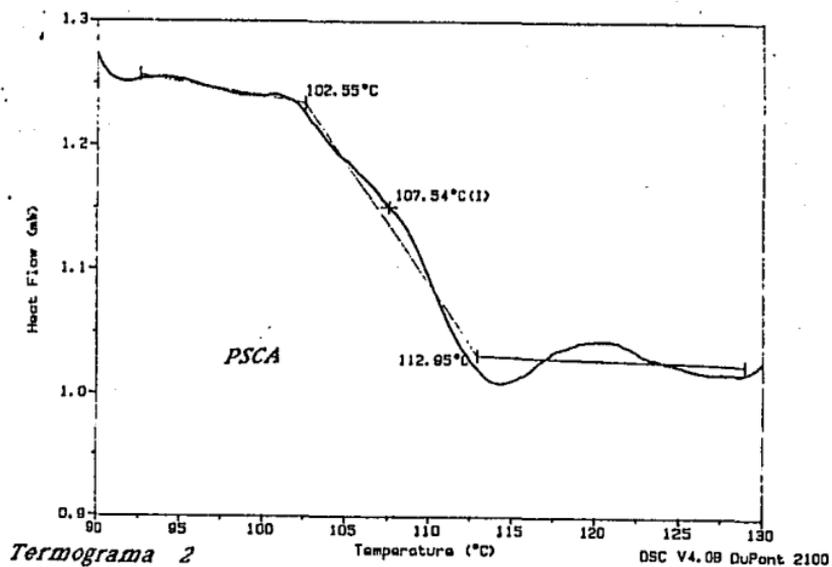
GRAFICA No. 16

**APENDICE C**  
**TERMOGRAMAS**

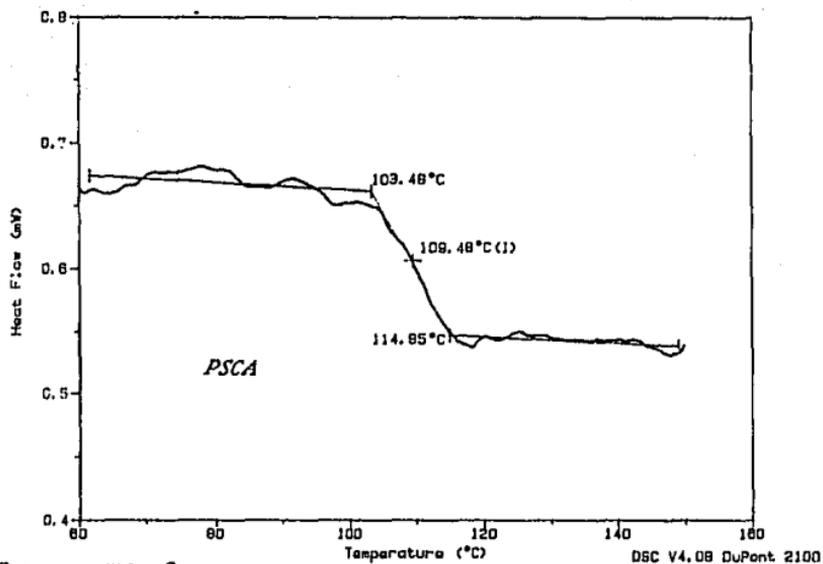
# DSC



# DSC

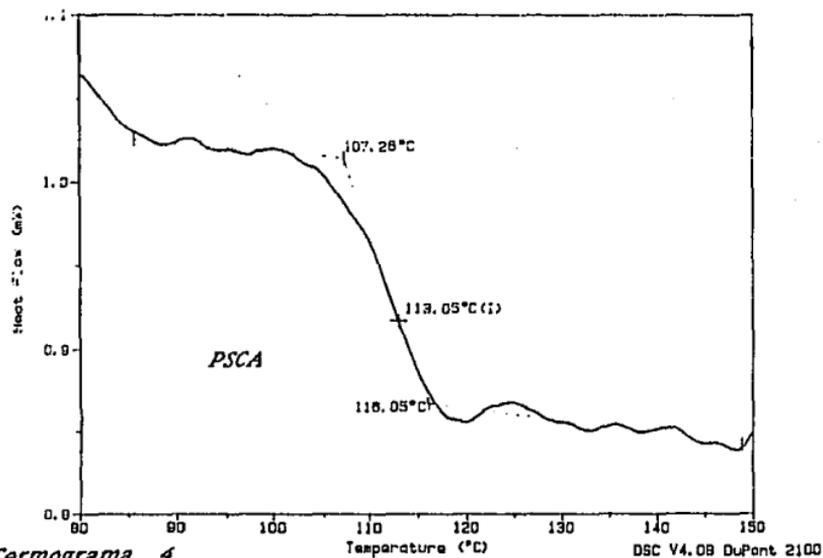


# DSC



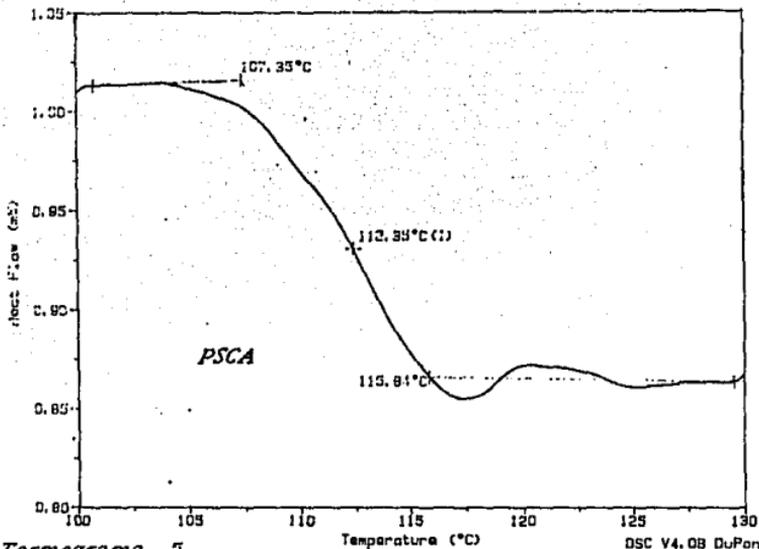
Termograma 3

# DSC



Termograma 4

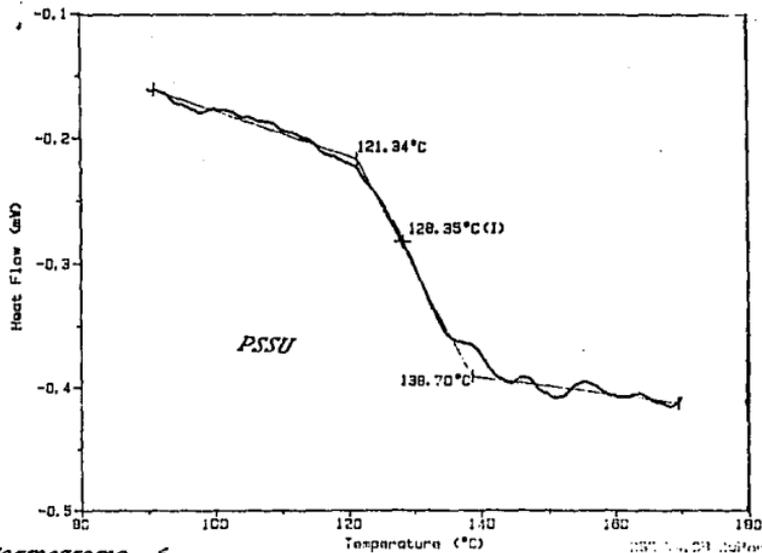
# DSC



Termograma 5

DSC V4.08 DuPont 2100

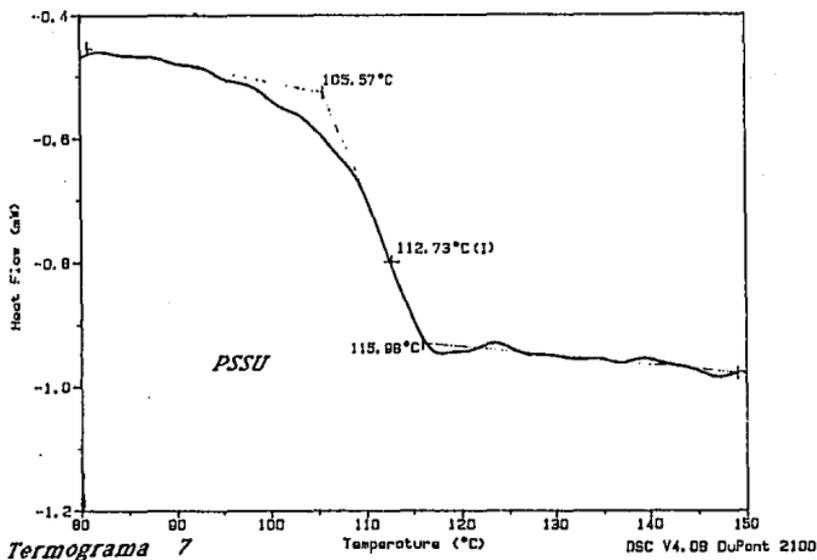
# DSC



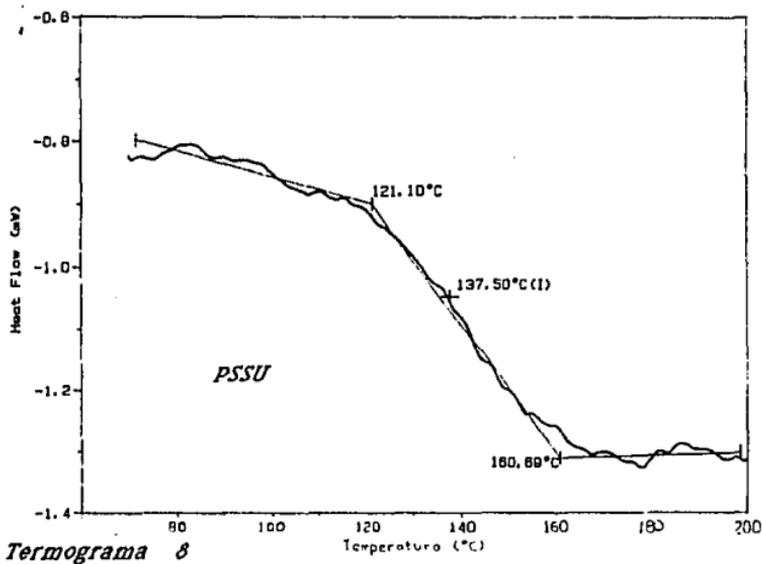
Termograma 6

DSC V4.08 DuPont 2100

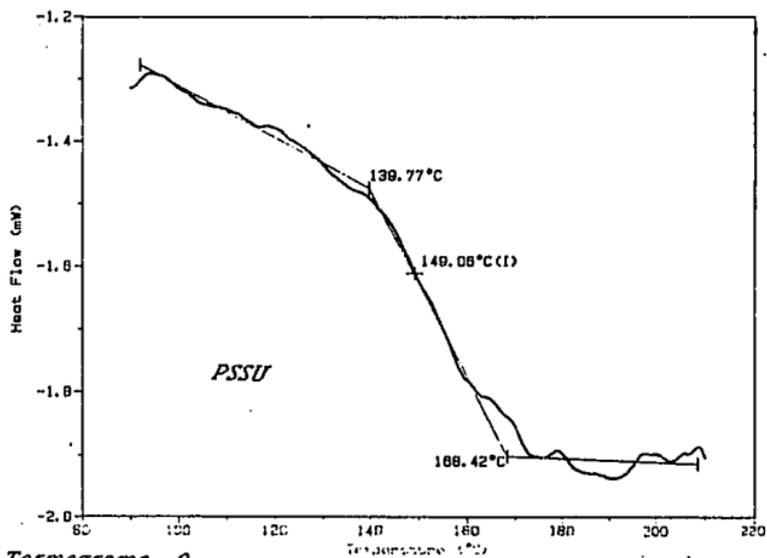
# DSC



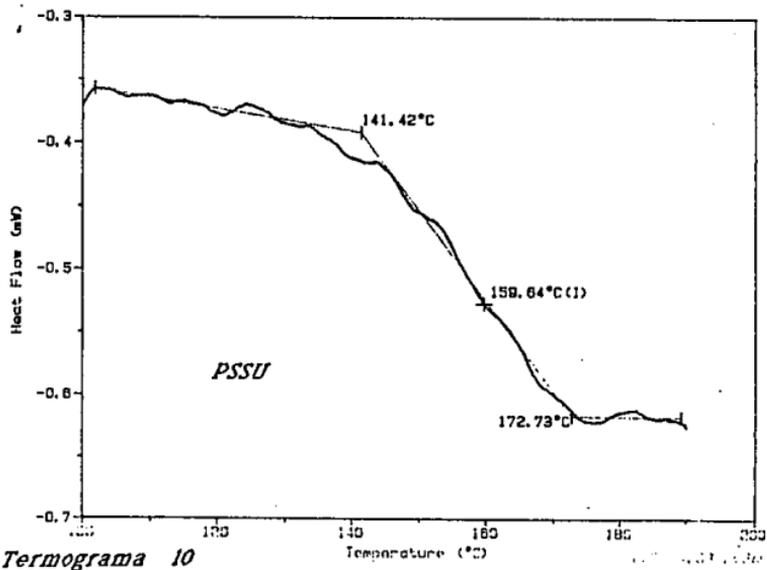
# DSC



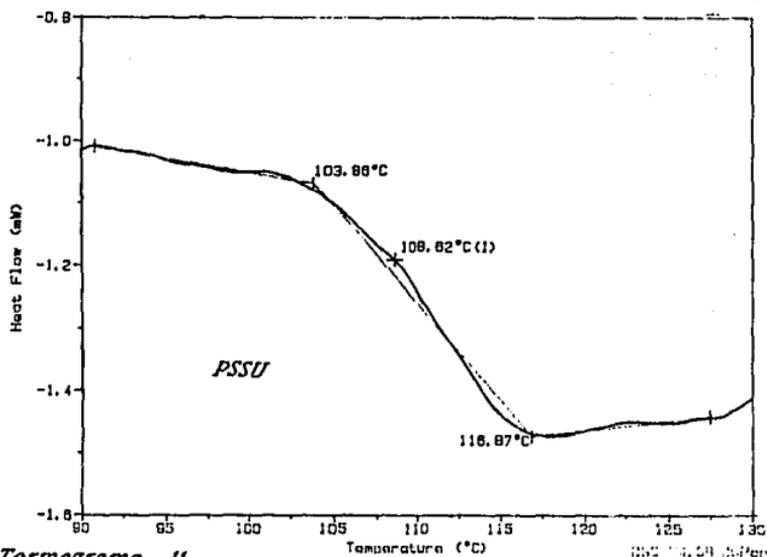
## DSC



## DSC

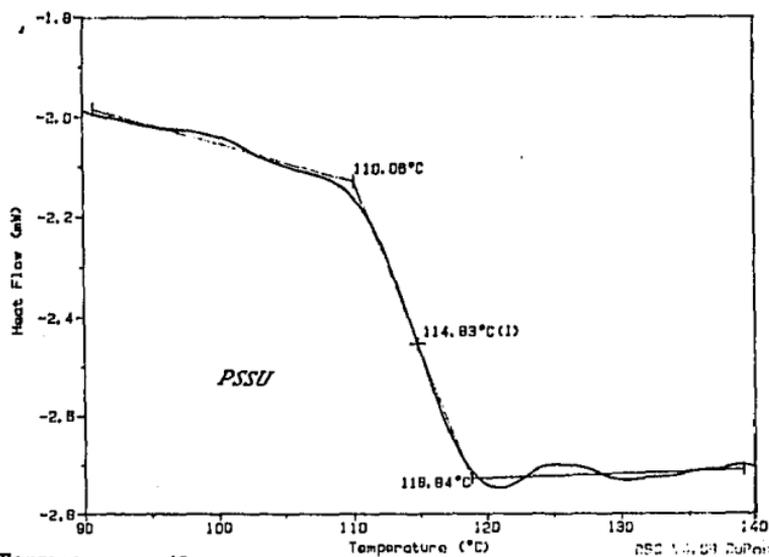


## DSC



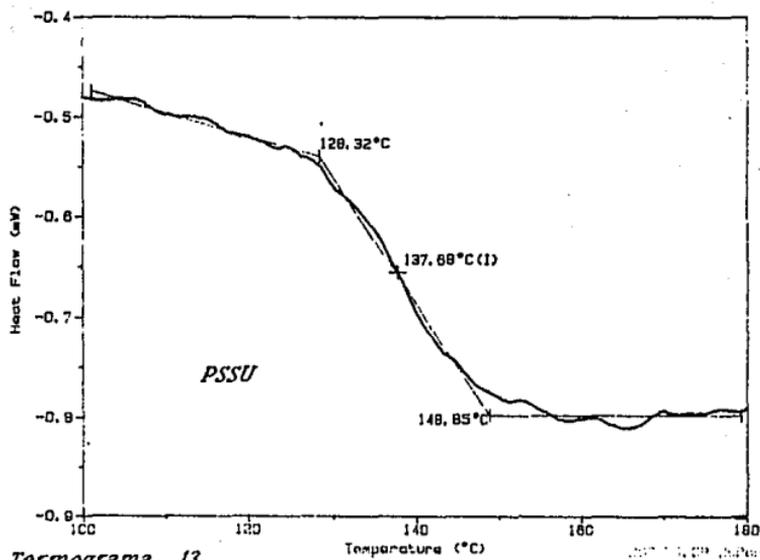
Termograma 11

## DSC

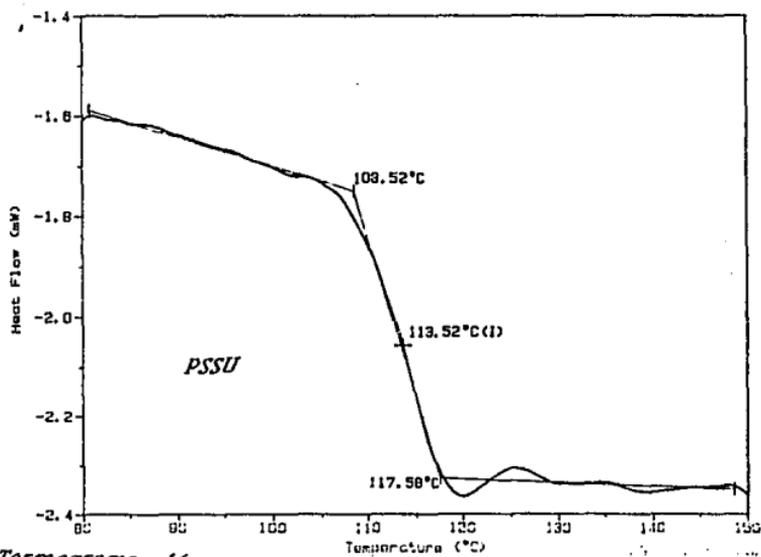


Termograma 12

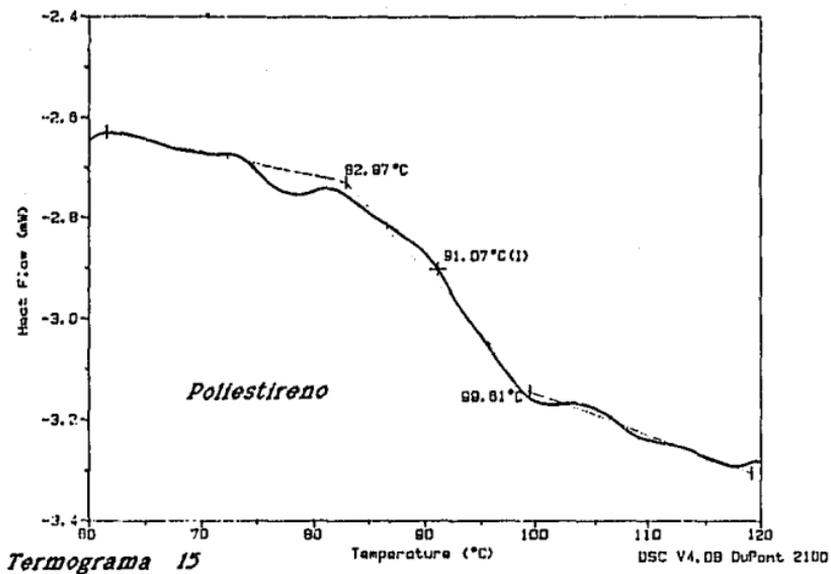
## DSC



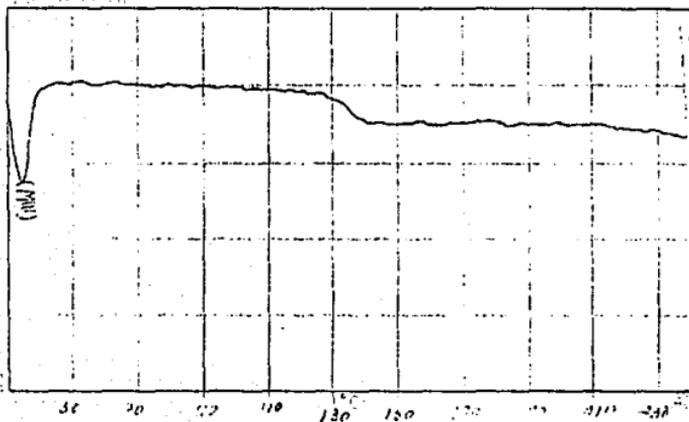
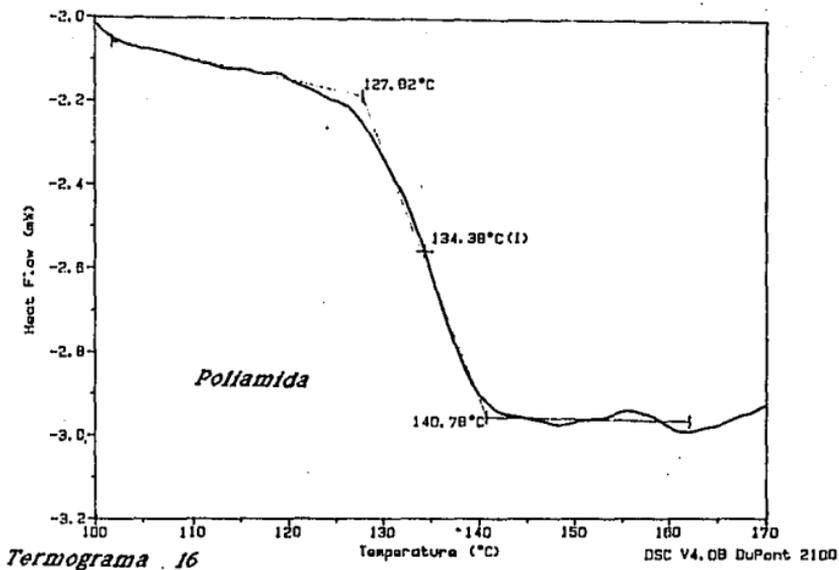
## DSC



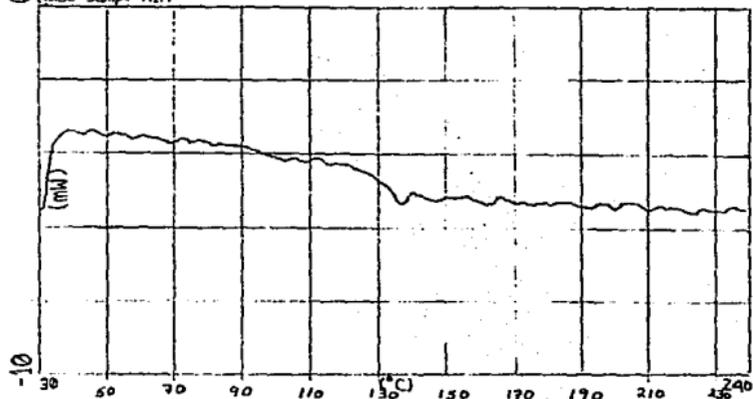
## DSC



# DSC

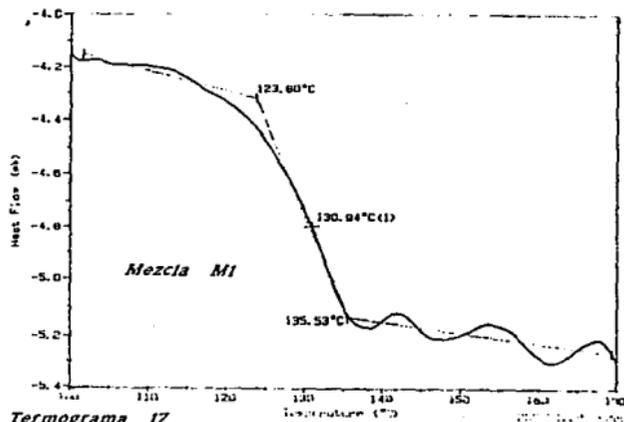


HDSC Samp: M1A

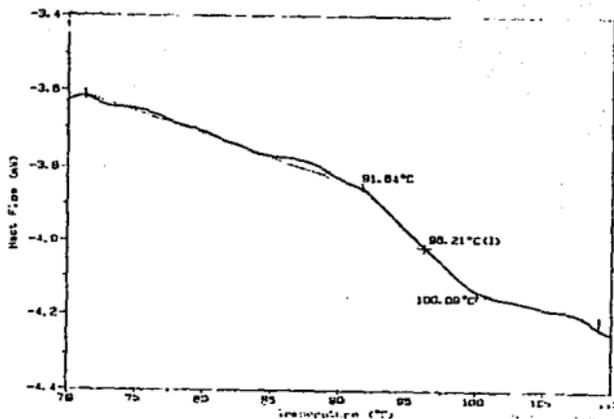


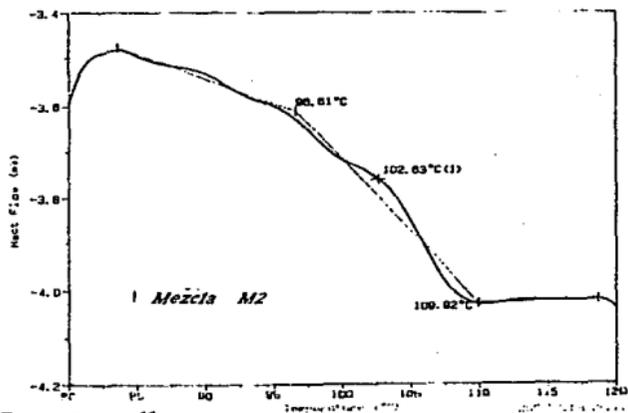
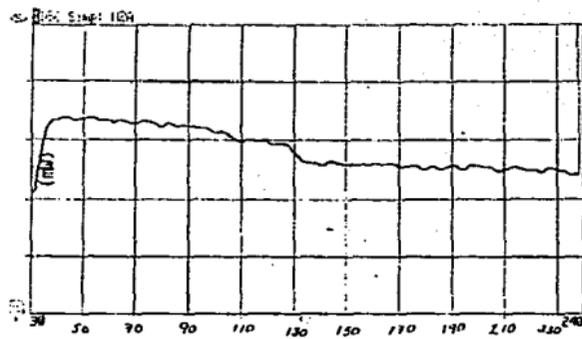
DSC

DSC

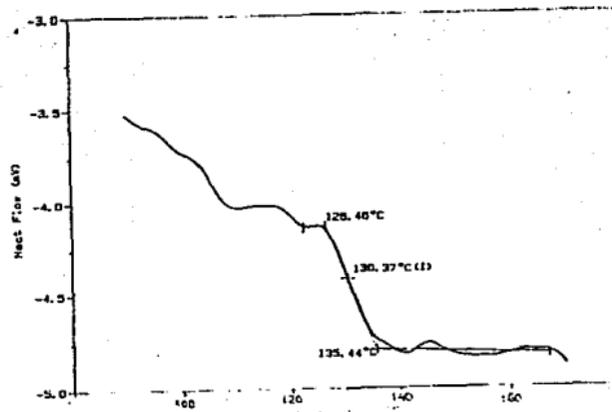


Termograma 17

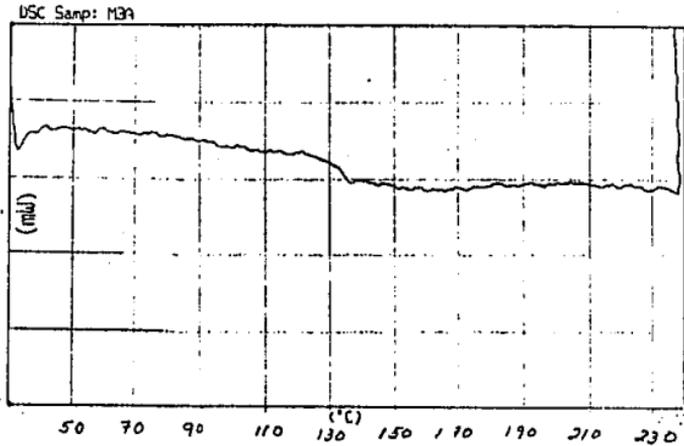
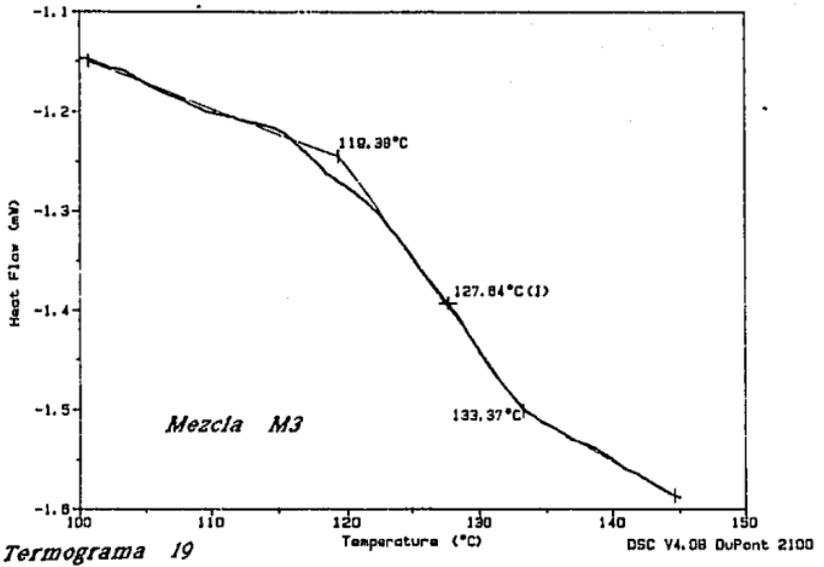




Termograma 16



# DSC



# DSC

