



116
207

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE COPOLIMEROS DE
ESTIRENO-4-VINILPIRIDINA Y SU
FUNCIONALIZACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

PABLO ANTONIO REYES PALLARES



MEXICO, D. F.
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Joaquín Palacios Alquisira.

Vocal: Prof. Fernando Malanco Covarrubias.

Secretario: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.

1er. suplente: Prof. Carlos Guzman De las Casas.

2do. suplente: Prof. María del Rocio Cassaigne Hernández.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química "E" UNAM.

Departamento de Física. Ciencia Básica e Ingeniería. UAM Iztapalapa.

Asesor del tema:


M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Supervisora Técnica:


Dra. Judith María de Lourdes Cardoso Martínez.

Sustentante:


Pablo Antonio Reyes Pallares.

"Digno eres tú Jehová, nuestro Dios mismo,
de recibir la honra y la gloria y el poder,
porque tú creaste todas las cosas
y a causa de tu voluntad existieron
y fueron creadas".

Apocalipsis capítulo 4, versículo 11.

Gracias Dios Todopoderoso
por darme la oportunidad de vivir
y por tener más de lo que merezco.

Dedico esta tesis a mis Padres:

El Dr. Pablo Reyes
y la Dra. Ana Ma. Pallares.

Gracias. . .
por todo su cariño y apoyo
indispensables.

A Lili, Abrián y Paul:
Si hubiera tenido que escoger
a mis hermanos, los habría
escogido a ustedes.

A mis abuelitos:
El Dr. Jorge Pallares.
La Dra. Consuelo Morales de P.
y la Dra. Esther L. Vda. de Reyes
con cariño.

Claudia:
Gracias por estar conmigo
en cada momento.

Te amo.

AGRADECIMIENTOS

Al M. en C. Marco A. Uresti M.:

Gracias por la oportunidad de colaborar bajo su dirección en este trabajo, por su amistad, nobleza y sobre todo, gran paciencia.

A la Dra. Judith Cardoso:

Gracias por su apoyo, amistad y por su acertada colaboración en la supervisión técnica de este trabajo.

A los Doctores:

Joaquín Palacios Alquisira y Fernando Malanco Covarrubias por su colaboración y observaciones.

A todos los que directa e indirectamente contribuyeron para este trabajo.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación recibida durante todos estos años.

ÍNDICE

1.1	Introducción	1
1.2	Objetivos	3
Capítulo II: Marco Conceptual		
2.1	Polímeros, Copolímeros y Funcionalización	6
2.2	Clasificación de los Polímeros	7
2.3	Mecanismos de Síntesis de Polímeros	13
2.4	Caracterización Físicoquímica	19
Capítulo III: Antecedentes		
3.1	Copolimerización	30
3.2	Polimerización en Emulsión	36
3.3	Caracterización	40
3.4	Funcionalización de los Copolímeros	44
Capítulo IV: Desarrollo Experimental		
4.1	Copolimerización del Estireno y la 4-vinilpiridina	46
4.2	Caracterización de los Copolímeros	49
4.3	Pesos Moleculares	49
4.4	Síntesis de la Carboxibetaina	50
Capítulo V: Resultados.		
5.1	Datos Cinéticos	53
5.2	Caracterización por RMN	57
5.3	Caracterización por FT-IR	60
5.4	Calorimetría (DSC)	64
5.5	Pesos Moleculares	67
5.6	Caracterización de las Carboxibetainas	71
Capítulo VI: Discusión de Resultados y Alcances del Trabajo Realizado		75
APÉNDICE		76
BIBLIOGRAFÍA		86

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

1.1 Introducción

La vida del hombre está sujeta a ciertas necesidades que debe satisfacer para conservar su ser, haciendo uso de su actividad corporal e inteligencia. Casi todas las actividades de la sociedad humana van encaminadas a lograr su mejoramiento, inventando y usando mecanismos ajenos a su cuerpo como auxiliares en su vida diaria.⁽¹⁾ Así, podemos decir que hubo una Edad de Piedra o una Edad de los Metales, períodos o intervalos de tiempo en los que el hombre utilizó materiales construidos de piedra y madera, y posteriormente dio uso a los metales que sustituyeron poco a poco a las piedras, lo cual trajo transformaciones sociales enormes.

En la sociedad actual, en la Edad Moderna, los plásticos tienen una gran trascendencia. La importancia comercial de los materiales poliméricos se hizo evidente a principios de este siglo, a pesar de que estos ya se sintetizaban desde hace unos 140 años. Debido a la falta de conocimiento sobre los mecanismos de reacción y la caracterización de los productos obtenidos, existieron al principio grandes dificultades para reproducir materiales uniformes. En la actualidad, su aplicación es una parte fundamental en la satisfacción de muchas necesidades de cualquier sociedad civilizada. Las investigaciones que se hacen en torno a la química y física de los polímeros se derivan, en parte, de las necesidades técnicas que se presentan con estos materiales. Por ejemplo, una de estas necesidades es la posibilidad de emplear polímeros -con todas sus ventajas y características inherentes- a altas temperaturas. Esto es de gran importancia particularmente en la tecnología de la aviación, en la ingeniería eléctrica y mecánica, donde la eficiencia de gran parte del equipo depende directamente de la temperatura máxima a la cual puede operar.

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

INTRODUCCIÓN OBJETIVOS

1.1 Introducción

La vida del hombre está sujeta a ciertas necesidades que debe satisfacer para conservar su ser, haciendo uso de su actividad corporal e inteligencia. Casi todas las actividades de la sociedad humana van encaminadas a lograr su mejoramiento, inventando y usando mecanismos ajenos a su cuerpo como auxiliares en su vida diaria.⁽¹⁾ Así, podemos decir que hubo una Edad de Piedra o una Edad de los Metales, periodos o intervalos de tiempo en los que el hombre utilizó materiales construidos de piedra y madera, y posteriormente dio uso a los metales que sustituyeron poco a poco a las piedras, lo cual trajo transformaciones sociales enormes.

En la sociedad actual, en la Edad Moderna, los plásticos tienen una gran trascendencia. La importancia comercial de los materiales poliméricos se hizo evidente a principios de este siglo, a pesar de que estos ya se sintetizaban desde hace unos 140 años. Debido a la falta de conocimiento sobre los mecanismos de reacción y la caracterización de los productos obtenidos, existieron al principio grandes dificultades para reproducir materiales uniformes. En la actualidad, su aplicación es una parte fundamental en la satisfacción de muchas necesidades de cualquier sociedad civilizada. Las investigaciones que se hacen en torno a la química y física de los polímeros se derivan en parte, de las necesidades técnicas que se presentan con estos materiales. Por ejemplo, una de estas necesidades es la posibilidad de emplear polímeros -con todas sus ventajas y características inherentes- a altas temperaturas. Esto es de gran importancia particularmente en la tecnología de la aviación, en la ingeniería eléctrica y mecánica, donde la eficiencia de gran parte del equipo depende directamente de la temperatura máxima a la cual puede operar.

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

resistencia al calor de los polímeros, es decir, su temperatura de reblandecimiento, su punto de fusión y la temperatura máxima en la que el polímero se puede usar todavía como compuesto sólido, dependen principalmente de la estructura química de la macromolécula y de su morfología, esto es, si hay entrecruzamiento, grado de cristalinidad, etc., y en pocos casos es posible evaluar por analogía con compuestos modelo y series poliméricas homólogas, la estabilidad térmica y su resistencia calorífica de un polímero específico conociendo solamente su estructura química, además, para su uso práctico el polímero debe tener buenas características físico-mecánicas y ser procesable. En la búsqueda de estos materiales se han sintetizado polímeros compuestos de unidades monoméricas alifáticas (que no confieren al material tan buenas propiedades térmicas y mecánicas como lo hacen los grupos aromáticos), la desventaja de dichos materiales radica en el uso práctico, ya que son difíciles o imposibles de procesar y sus propiedades físico-mecánicas son malas, pero gracias a los nuevos métodos de síntesis que se han desarrollado se pueden procesar dichos polímeros con unidades cíclicas que tienen grupos funcionales seleccionados, que confieren al material las propiedades físico-mecánicas necesarias, así como una resistencia calorífica y estabilidad térmica deseadas.

En los últimos años, las reacciones soportadas en polímeros están adquiriendo una gran importancia debido a la gran variedad de aplicaciones que tienen, como lo demuestra la aparición de publicaciones que hacen un resumen de lo avanzado en este campo en los últimos años⁽²⁻⁵⁾, lo que incluye, catalizadores, grupos protectores, fases estacionarias para cromatografía, quelantes de iones, reactivos para síntesis asimétricas, modelos para sistemas biológicos, soportes para síntesis de péptidos, agentes antivirales y anticancerígenos, sistemas para la liberación controlada de fármacos y biocidas, incluyendo a herbicidas, insecticidas, fungicidas, algicidas, etc. De manera genérica se puede denominar a estos materiales *Polímeros Funcionales*, ya que contienen grupos funcionales específicos que llevan a cabo una función química particular⁽⁶⁾. Dentro de estos materiales sintetizados se encuentran las *policarboxibetainas*, los cuales

pertenecen a los llamados *polizwitteriones*, ya que en ellos se encuentra una carga positiva y una negativa unidas por enlaces covalentes y localizadas en la misma molécula, lo que les confiere propiedades fisicoquímicas únicas. Algunos de estos polímeros también son utilizados como agentes compatibilizantes en mezclas poliméricas.

En este último aspecto, el desarrollo y el estudio de mezclas también representan un sector creciente en la ingeniería de polímeros, debido principalmente a su amplia aplicación en la industria. La tendencia actual ya no es sólo la de obtener las mezclas desde un reactor, sino también mediante la fusión de los materiales primarios (homopolímeros o copolímeros) en equipos de proceso, tales como los extrusores. Todo lo anterior muestra el campo tan amplio de experimentación e investigación que se requiere para obtener más y mejores materiales que proporcionen beneficio a la sociedad. En el Departamento de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química de la UNAM, en colaboración con la UAM-I y otras instituciones industriales y educativas, se está estudiando la síntesis de nuevos polímeros que pueden ser compatibles con materiales poliméricos industriales, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas.

1.2 Objetivos

- Obtener Polímeros Funcionalizados que servirán como agentes compatibilizantes en mezclas poliméricas.

Para lograr este objetivo se llevará a cabo la siguiente metodología:

- Sintetizar copolímeros de Estireno-4-vinilpiridina en diferentes proporciones molares, vía polimerización en emulsión.

- Funcionalizar los copolímeros haciéndolos reaccionar con γ -butirolactona, obteniendo la policarboxibetaína correspondiente.
- Efectuar la caracterización por métodos fisicoquímicos de los productos obtenidos.

Este trabajo se divide básicamente en 5 secciones:

Marco Conceptual:

Consiste en una revisión breve de los conceptos básicos que son necesarios como base para entender lo presentado a lo largo de este trabajo.

Antecedentes:

De una manera más explícita se expone lo planteado en el capítulo anterior, aplicándolo al tema que nos ocupa, presentado lo que se ha encontrado en la bibliografía sobre el estudio de estos materiales y que sirvió como documentación y base para llevar a cabo las diferentes síntesis realizadas, así como las técnicas de caracterización empleadas.

Desarrollo experimental:

En esta parte se presenta de forma detallada cada una de las síntesis químicas que se llevaron a cabo, reactivos, disolventes, procedimientos experimentales, descripciones del sistema, equipo, condiciones, etc., así como la especificación de los equipos empleados para efectuar la caracterización de los materiales obtenidos.

Análisis de Resultados:

Se analizan los resultados obtenidos para la evaluación de las reacciones efectuadas. En algunos casos se comparan los resultados con los que se han reportado en la literatura, verificando si los objetivos planteados se llevaron a cabo satisfactoriamente.

Conclusiones y Alcances del Trabajo:

En este capítulo se discuten las ventajas, desventajas y problemas implicados en las propuestas de reacción, planteándose los alcances que este trabajo ha tenido y que puede tener más adelante.

Apéndice:

Incluye fundamentalmente, gráficas, tablas de resultados, espectros de RMN e IR, etc.

Bibliografía.

CAPÍTULO II MARCO CONCEPTUAL

2.1 Polímeros, Copolímeros y Funcionalización

Polímero⁽⁷⁾

Es un compuesto macromolecular, formado por unidades químicas más simples conocidas como monómeros, unidas químicamente y pueden ser materiales naturales o sintéticos. Las reacciones químicas por las cuales los monómeros se transforman en polímeros se denomina *polimerización*. Por lo general, las macromoléculas tienen enlaces covalentes y se caracterizan por su alta energía (35-150 kcal/mol), distancias interatómicas cortas (0.11 - 0.16 nm) y por ángulos que son relativamente constantes entre enlaces sucesivos.

Es muy conocido que los polímeros presentan propiedades físicas únicas comparativamente con los no metales, algunos pueden resistir deformaciones considerables sin romperse, también son duros y fuertes, otros son suaves y flexibles, mientras que otros pueden soportar impactos fuertes sin quebrarse. Todas estas "propiedades mecánicas" son particulares de los polímeros y no se manifiestan en los monómeros que los originan.

Estas propiedades físicas se deben a la enorme cantidad de interacciones entre las cadenas poliméricas, que aumentan en presencia de grupos polares y disminuyen al aumentar la distancia entre moléculas. Tales interacciones consisten en diversas clases de enlaces intermoleculares y entrecruzamientos físicos. La magnitud de dichas interacciones depende de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, el peso molecular, la forma en que las cadenas del polímero están empaquetadas entre sí y la

flexibilidad de las mismas. De esta forma, la magnitud de las interacciones es distinta para diferentes polímeros.

Naturaleza de las Fuerzas Intermoleculares⁽⁸⁾

Las fuerzas de enlace intermoleculares presentes en los polímeros, como por ejemplo, las fuerzas de van der Waals y las dipolo - dipolo, son idénticas a las que se manifiestan entre las moléculas simples que contienen los mismos grupos funcionales. En los polímeros no obstante, todos los tipos de fuerzas electrostáticas pueden hacerse patentes y actuar entre diferentes secciones de una misma molécula. La fuerza de esos enlaces se incrementa con la polaridad y decrece súbitamente con la distancia. A pesar de que las energías de enlace individuales son bajas, alrededor de 0.5 y 10 kcal/mol, el efecto acumulativo de miles de estos enlaces a lo largo de la cadena polimérica resulta en campos electrostáticos de atracción fuertes.

Las fuerzas de van der Waals son la clase más débil de enlace intermolecular, estos enlaces provienen de dipolos de vida muy corta, que resultan del movimiento de los electrones en las moléculas. Los polímeros lineales, no polares, tales como el polietileno, que únicamente presentan fuerzas de van der Waals entre sus cadenas, deben tener pesos moleculares altos y estar empaquetados de forma compacta para conseguir propiedades mecánicas interesantes, por lo que no es sorprendente que muchos polímeros comerciales contengan grupos funcionales polares que provienen de interacciones dipolo - dipolo más fuertes entre las cadenas. Los grupos éster, nitro, ciano y los halógenos son sustituyentes comunes. Ya que las interacciones dipolo - dipolo son dependientes del alineamiento de estos, pueden ser favorecidas considerablemente orientando de manera correcta las cadenas.

La clase más fuerte de interacción dipolo - dipolo, los puentes de hidrógeno, está presente en muchos sistemas poliméricos de interés. De hecho, los polímeros que contienen grupos funcionales que generan puentes de hidrógeno entre sus cadenas,

exhiben propiedades mecánicas superiores a sus análogos polares. Por ejemplo, las poliamidas alifáticas (nylon), tienen propiedades que les permiten ser utilizados en diversas aplicaciones. Contrario a esto, las propiedades de los poliésteres alifáticos no garantizan su producción comercial. Otros polímeros que desarrollan puentes de hidrógeno incluyen al alcohol polivinílico y la celulosa, con sus grupos funcionales oxhidrilo y los poliuretanos, con sus ligaduras carbamato.

Una clase relativamente nueva de polímeros llamados ionómeros, presentan interacciones iónicas entre sus cadenas. Algunos contienen grupos carboxilato, asociados con cationes metálicos de los grupos I y II. En virtud de que las energías de enlace en este caso son del orden de 100 kcal/mol, la magnitud de las interacciones es extremadamente grande, lo que redunda en un mejoramiento de la resistencia al impacto y la tracción.

Naturaleza de las Fuerzas Intermoleculares

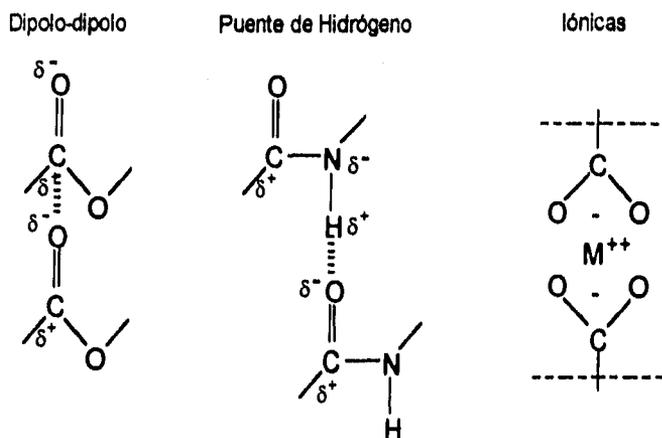


Figura 2.1. Naturaleza de las Fuerzas Intermoleculares.

Copolímeros(7, 8)

Los copolímeros son polímeros sintetizados a partir de dos monómeros. Cuando más de un monómero se polimeriza al mismo tiempo pueden resultar diferentes estructuras. Existen los copolímeros regulares en donde las unidades se alternan ordenadamente en cadenas, si se tienen los monómeros X e Y, entonces el arreglo sería: (-X-Y-X-Y-X-), los copolímeros en los que hay una secuencia desordenada o al azar de los monómeros se conocen como copolímeros aleatorios (-X-Y-X-X-Y-X-Y-), los copolímeros de bloque son aquellos que constan de un grupo de uno de los monómeros polimerizados seguido por un grupo del otro (-X-X-X-X-X-Y-Y-Y-Y-Y-), finalmente los copolímeros de inserción o graft, son aquellos que se obtienen cuando la cadena de polímero de un monómero se inserta en la cadena ya existente de otro polímero.

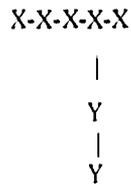


Fig. 2.2 Copolímero de inserción o graft. X e Y: Unidades monoméricas.

También, en función de los grupos funcionales pendientes, se pueden clasificar como: Isotácticos: cuando los grupos penden del mismo lado, sindiotácticos: cuando los grupos están alternados y atácticos: al azar.

Funcionalización de Polímeros(6, 9 y 10)

Estos polímeros, de manera genérica se pueden denominar *Polímeros Funcionales*, ya que contienen grupos funcionales específicos que llevan a cabo una función química particular. Una forma de obtener estructuras poliméricas específicas, es por medio de su síntesis a partir de los monómeros correspondientes que contienen los grupos funcionales deseados, pero es posible también modificar la estructura química de polímeros preformados. Teóricamente se pueden llevar a cabo muchas reacciones orgánicas soportadas en polímeros, sin embargo, hay muchas limitaciones, ya que en las macromoléculas no se pueden llevar a cabo eficientemente reacciones que sí ocurren en moléculas más simples o pequeñas. Esto se debe en general a dos razones:

- Hay impedimento estérico. Existe dificultad para que las moléculas del reactivo se acerquen a las unidades monoméricas que forman las cadenas largas de polímero, haciendo que la reacción sea incompleta, lenta o se desactive.
- Una vez que un nuevo grupo funcional logra entrar a la cadena polimérica, este puede producir efectos polares o estéricos que influyen que otros grupos se inserten a la cadena.

En años recientes ha habido un interés creciente por estas reacciones soportadas en polímeros. La aplicación de este proceso hace posible crear nuevas clases de polímeros que no pueden obtenerse por la polimerización directa de los monómeros debido a su inestabilidad y baja reactividad. La modificación química debida a la incorporación 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. En la actualidad, las mezclas de polímeros surgen como un requerimiento de la industria para obtener materiales

atractivos con características de resistencia y duración a bajo costo. La gran ventaja de las mezclas radica en que pueden hacerse de acuerdo a los requerimientos de cada aplicación específica y la habilidad para producir mezclas que tengan una mejor combinación de las propiedades de sus componentes depende de la compatibilidad del sistema, es decir, su grado de intimidad. Las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de una mezcla, dependen de dicha compatibilidad, la cual, conceptualmente, está determinada por la termodinámica de la interacción entre los componentes de la mezcla y esta interacciones, a su vez, son función de sus estructuras físicas y químicas.

Una forma de lograr la mezcla de polímeros normalmente inmiscibles, 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.

2.2 Clasificación de los Polímeros.

Los Polímeros se pueden clasificar desde diferentes puntos de vista:

Por su estructura	Por sus usos
- Lineales.	- Plásticos, hules.
- Ramificados.	- Elastómeros.
-Entrecruzados o reticulados.	- Fibras.
	-Acabados y recubrimientos.
	- Adhesivos.

Tabla 2.1. Clasificación.

Por su síntesis	Por su comportamiento frente al calor
<ul style="list-style-type: none"> - Por pasos. - Adición de cadena. 	<ul style="list-style-type: none"> - Termoplásticos: Fluyen al calentar si se aplica un esfuerzo. - Termofijos: Termoestables, no fluyen al calentar si se aplica un esfuerzo.

Tabla 2.2. Clasificación.

Clasificación Industrial	Procesos de Producción
<ul style="list-style-type: none"> - Costo alto: Teflón, epóxicos. - De ingeniería ("comodities"). - Especialidades. 	<ul style="list-style-type: none"> - Lotes: intermitente. - Semicontinuo. - Continuo.

Tabla 2.3. Clasificación.

Procesos de Producción.

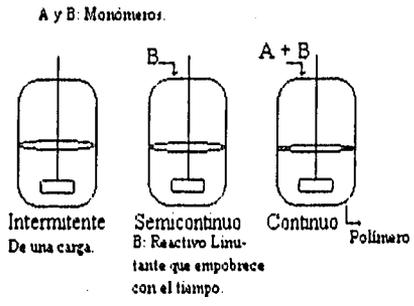


Fig. 2.3. Procesos de Producción de Polímeros.

Tipos de Reactores:

- Tanque agitado.
- Tubular.
- Extrusor.

En un reactor convencional siempre se buscará un alto rendimiento, menores tiempos de reacción y costos accesibles.

La elección dependerá de las características del sistema, como por ejemplo, si la reacción es exotérmica en alto grado, del incremento de la viscosidad con la conversión, etc.

2.3 Mecanismos de Síntesis de Polímeros⁽¹¹⁾

El proceso por el cual se sintetiza un polímero o polimerización puede ser de dos tipos:

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

Aunque esta clasificación puede ser no universal, ha encontrado gran aceptación. De estos dos mecanismos pueden resultar diferentes estructuras de cadenas. En el primer caso, la polimerización por condensación se produce por reacciones entre moléculas que tienen grupos funcionales, a diferencia de la polimerización por adición se pueden aislar los intermediarios.

Por otro lado, la polimerización por adición es la reacción química entre monómeros que tienen doble enlace carbono-carbono o de tipo vinílico en su mayor parte; hay excepciones como en el caso de los éteres cíclicos, como los óxidos de etileno o de propileno y los aldehídos que se polimerizan también por este mecanismo. En este tipo de polimerización los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) no pueden aislarse puesto que son transitorios o de tiempo de vida media cortos.

La reacción se efectúa con rapidez mediante intermediarios de transición hasta obtener el polímero final. La primera etapa es la de iniciación y se pone en marcha con un iniciador de cadena que convierte una molécula de monómero en radical libre o ion o

en un complejo metálico si se emplea un catalizador, como por ejemplo, de tipo Friedel - Crafts.

Los radicales libres o iones sufren reacciones de propagación, donde una vez iniciada la cadena, las unidades monoméricas se van añadiendo a ella con gran rapidez y el peso molecular de esa unidad aumenta en fracciones de segundo. En consecuencia, la concentración del monómero disminuye constantemente a lo largo de la reacción.

Los tiempos largos de reacción tienen poco efecto sobre el peso molecular, pero permite obtener mayores rendimientos.

En cualquier momento se tiene monómero sin transformar, cadenas completas de polímero y baja concentración de cadenas en formación. Durante esta etapa puede darse el caso de que haya un radical polimérico en crecimiento que sustraiga un átomo de hidrógeno de una cadena de polímero ya terminada, esta cadena de polímero ya terminada se convierte entonces en radical y comienza de nuevo su crecimiento para dar lugar a una ramificación.

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

En este proceso, el crecimiento de dicha cadena puede detenerse de dos maneras:

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

2) Apareamiento de radicales o Recombinación: Cuando dos radicales libres chocan cabeza con cabeza para formar una molécula estable con peso molecular igual a la suma de los pesos moleculares individuales de los radicales. Las velocidades relativas de los procesos de iniciación, propagación y terminación se reflejan en el peso molecular, del cual dependen muchas de las propiedades del polímero.

Si en el proceso la velocidad de iniciación es alta, la concentración de radicales libres será elevada y tendrán oportunidad de chocar entre sí para aparearse o

desproporcionarse, dando un producto de bajo peso molecular. Se necesita una velocidad de iniciación baja y una velocidad de propagación alta para obtener polímeros de elevado peso molecular, también es necesario contar con una velocidad de terminación baja, porque si las velocidades de propagación y terminación son similares, no se obtiene un polímero de alto peso molecular.

Se puede manejar también la polimerización iónica, que puede ser de dos tipos: aniónica o catiónica.

El paso de iniciación en una polimerización aniónica consiste en la producción de un anión a partir de un monómero mediante una base fuerte. Esta técnica es de altos costos, por lo que dicho procedimiento sólo se utiliza cuando no hay otro método de polimerización más económico y cuando el valor del producto justifica los elevados costos de producción, en este caso, el elevado costo del iniciador.

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

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

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

Procesos de Síntesis

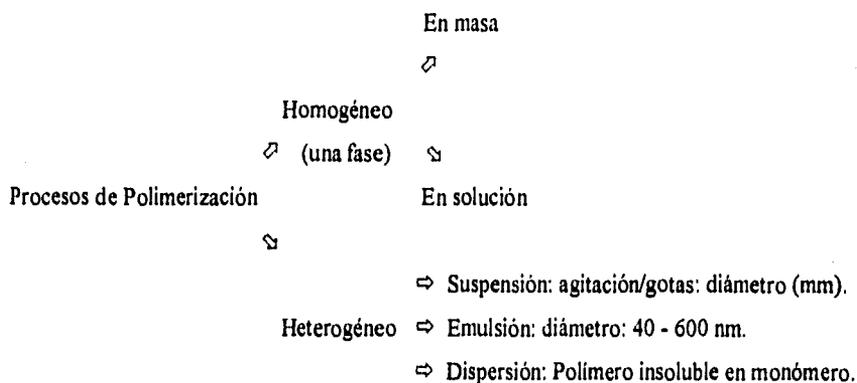


Figura 2.4 Procesos de Polimerización.

Polimerización en masa

En este tipo de polimerización el monómero líquido se polimeriza por la acción del calor en presencia de un iniciador conveniente, donde el medio reaccionante cada vez se hace más viscoso y puede solidificarse. Si a partir de cierto grado de polimerización el polímero es insoluble en el monómero, el polímero se precipita. El monómero y el iniciador se combinan en un reactor y se calientan a la temperatura necesaria durante un tiempo prefijado.

Este procedimiento aunque es el más sencillo no siempre es el mejor, el polímero que se forma en algunas ocasiones precipita en el medio y en otras puede disolverse en el monómero obteniéndose una masa viscosa que dificulta la transferencia de calor, además, el calor no puede disiparse, por lo que el polímero puede carbonizarse o presentar huecos.

Sin embargo, este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa, dificulta la agitación y el

calentamiento uniforme. Además, las reacciones de polimerización al ser exotérmicas producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo.

Polimerización en solución

La reacción se efectúa en un disolvente que tiene la finalidad de absorber el calor y reducir la viscosidad de la mezcla de reacción. Permite realizar una reacción más regular, el polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de grados de polimerización. Este proceso exige una cantidad de disolvente bastante importante para limitar la viscosidad del medio y una vez que se obtiene el producto, el disolvente debe ser eliminado en seguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar costos altos de fabricación. Este método tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de una polimerización exotérmica. Este tipo de polimerización se utiliza para hacer polímeros que se utilizarán en adhesivos y barnices.

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

Polimerización en suspensión

El monómero y el iniciador se suspenden en forma de gotas en una fase continua como el agua y puesto que tienen una superficie considerable con respecto a su volumen, la transferencia de calor al agua es rápida.

La suspensión se mantiene con una agitación continua y también, de ser necesario, añadiendo un polímero soluble en agua para incrementar la viscosidad de la misma o estabilizar a la suspensión.

Los materiales inorgánicos finamente divididos, como arcilla, talco, óxido de aluminio y carbonato de magnesio, ejercen un efecto estabilizante similar en la suspensión, pero la necesidad de eliminar estas sustancias es una de las desventajas asociadas a su empleo. La polimerización de las gotas de monómero suspendidas se provoca por la adición de iniciadores solubles en disolventes orgánicos y por la aplicación de calor. En este método es fácil aislar el polímero del medio de suspensión, otra gran ventaja de este método es el excelente control de peso molecular del polímero, el buen control de la reacción y la facilidad de disipar el calor de la polimerización.

Polimerización en Emulsión

Este tipo de polimerización presenta la gran ventaja de sustituir por agua a los disolventes caros utilizados como medios de dispersión. Los monómeros al ser normalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan eventualmente en presencia de coloides protectores, reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso. La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotitas de monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar muy probablemente en el interior de las gotas de monómero-polímero. Incluso las reacciones de terminación se efectúan en ellas, dicho de otro modo, las gotas emulsionadas de monómero puro no servirán más que de reserva del

monómero. Éste será cedido al medio acuoso o a las gotas de polímero-monómero a medida que el monómero se polimeriza.

El resultado de la polimerización es un látex o emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Es posible evaporar el disolvente del polímero o precipitarlo y obtener el polímero sólido, eventualmente en forma de polvo. Este proceso tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas correspondientes a los productos que facilitan la emulsión.

2.4 Caracterización Físicoquímica (11 y 12)

Para conocer la estructura así como también las propiedades de los polímeros, se han desarrollado técnicas especiales, también otras técnicas que se usan en otras ramas, como la espectroscopía, han sido adaptadas para el estudio de estos materiales.

La caracterización físicoquímica es el proceso mediante el cual se obtiene información acerca de la estructura química de los polímeros, peso molecular, distribución de pesos moleculares, tamaño de las macromoléculas, su forma, conformación y movimientos moleculares causados por la acción del calor.

Las pruebas de caracterización permiten que se realice una evaluación relacionada con la utilidad y potencial del material trabajado experimentalmente y podemos decidir el tipo de pruebas que se requieren para contar con información cuantitativa del polímero en cuestión.

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

Espectroscopía

El campo de la espectroscopía se encuentra dividido en dos partes:

Espectroscopía de emisión, en donde se mide la magnitud de la energía absorbida por los átomos al regresar a su estado basal después de haber sido excitados mediante métodos térmicos o eléctricos.

Espectroscopía de absorción. Se mide la energía transmitida relativa a la energía incidente en una muestra a determinada frecuencia de radiación electromagnética.

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

Espectroscopía de Resonancia Magnética Protónica (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear es una de las técnicas más versátiles en la caracterización de materiales poliméricos. Su fundamento fisicoquímico consiste en el movimiento de precesión que presenta el spin de ciertos átomos (los que cuentan con número y/o masa atómica impar, por ejemplo el hidrógeno y el isótopo de masa atómica 13 del carbono, ya que ellos sí cuentan con un momento angular) en presencia de un campo magnético externo y una fuente de energía en la región de radio frecuencia.

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

Las frecuencias de resonancia no son las mismas para todos los protones, puesto que

dependen del entorno electrónico que tenga cada uno de ellos.

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

Es factible conocer también el número de spines asociados a cada átomo bajo estudio, considerados equivalentes a través de la integración de la señal que se obtiene en el espectro de RMN. Esta integración es automática en los equipos modernos de RMN.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR)(11)

Las moléculas se encuentran permanentemente en estado vibracional y existen fundamentalmente dos tipos de vibración: alargamiento-acortamiento y deformación. Estas vibraciones sólo se dan a ciertos valores de frecuencia. Cuando se hace incidir radiación infrarroja a la misma frecuencia en materiales orgánicos (longitudes de onda entre 15.4 - 2.5 nm o número de onda de 650 - 4000 cm^{-1}), las moléculas absorben energía y la amplitud de dicha vibración se incrementa. Gracias a este fenómeno, es posible obtener lo que se conoce como espectro infrarrojo.

El infrarrojo (IR) nos permite determinar la presencia de grupos químicos según sus frecuencias de vibración en los polímeros, haciendo incidir luz en la región del espectro denominada infrarrojo sobre una muestra de material polimérico (sólido mezclado con un agente dispersante transparente a luz infrarroja o polímeros en forma de película).

Gracias al cambio estructural entre el monómero y el polímero, los espectros de infrarrojo muestran diferencias características que se pueden explotar para seguir el curso de un polimerización con una precisión moderada. El método es rápido, directo, no destructivo y requiere poca cantidad de muestra. Con ella se pueden identificar los componentes principales de una cadena estructural, distinguir isómeros configuracionales, detectar y medir cristalinidad, determinar la composición del

copolímero y distribución, así como detectar reacciones químicas de oxidación o degradación.

Pruebas analíticas que determinan Propiedades Físicas.

Propiedades térmicas^(12 y 13)

- Termoplasticidad: Aquí se puede saber si el material problema es un termoplástico (que fluye al calentarse si se aplica un esfuerzo), o termofijo (no fluye al ser calentado si se aplica un esfuerzo).

Los polímeros son materiales que presentan una actividad térmica muy importante. Cuando se somete una muestra a un cambio de temperatura desde la temperatura del nitrógeno líquido a una velocidad constante, observamos varias etapas o eventos térmicos:

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

Si se sigue aumentando la temperatura, se presenta además una liberación de calor importante cuando la muestra se cristaliza (transición de un líquido viscoso a un sólido microcristalino); temperatura de transición cristalina, T_c .

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

polímero, es decir, la temperatura de fusión, T_m . Si el proceso continúa, a mayores temperaturas aún, pueden darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser reacciones de reticulación o de oxidación. Finalmente, se presenta una fuerte absorción de calor cuando el polímero se degrada. La temperatura de reblandecimiento es una medida arbitraria de la temperatura a la cual el polímero alcanza un grado de ablandamiento específico. Es de gran importancia como la temperatura superior de servicio del polímero, pero tiene poco significado a nivel molecular. La T_g suele ser la mitad o dos tercios de T_m para casi todos los polímeros cuando las temperaturas están en grados absolutos, las desviaciones a esta regla se deben a distribuciones poco usuales de peso molecular, rigidez en la cadena y simetría.

Algunas de estas propiedades térmicas se determinan de manera cuantitativa mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y por el Análisis Termogravimétrico (TGA).

DSC: La calorimetría de barrido diferencial es una técnica que registra los cambios de energía necesaria para establecer el cero en la diferencia de temperaturas entre una sustancia y una referencia, cuando se someten ambos especímenes a condiciones idénticas de velocidad de calentamiento o enfriamiento como función del tiempo o la temperatura. Dentro de la información que puede proporcionar esta técnica se encuentran las temperaturas de transición: temperaturas de fusión T_m , temperaturas de cristalización T_c , temperatura de transición vítrea T_g , temperaturas de descomposición T_d , temperaturas de curado, etc. y energías de transición: calor latente de fusión ΔH_f , calor latente de cristalización ΔH_c , calor latente de vaporización ΔH_v , etc.

DTA: En esta técnica, la muestra es sometida a cambios diferenciales de temperatura como función de la temperatura por la variación de la capacidad calorífica.

TGA: La Termogravimetría es una técnica la cual registra la pérdida del peso de una muestra cuando es calentada en un medio ambiente controlado como una función del tiempo o la temperatura. La información que se obtiene es la cantidad de agua que contiene el polímero bajo estudio, la temperatura de descomposición y en algunas

ocasiones proporciona evidencias para proponer mecanismos de descomposición del material bajo estudio.

Actividad Térmica de un Polímero(8)

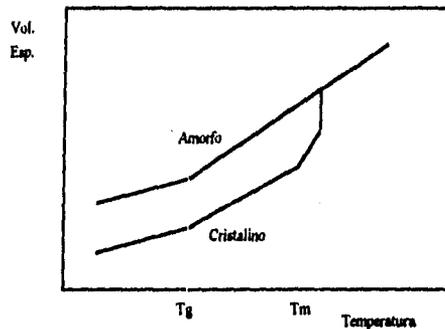


Fig. 2.5. Actividad térmica de un polímero.
Tg: Temperatura de Transición Vítrea.
Tm: Temperatura de fusión

De esta información se determinan otras propiedades:

- **Propiedades adhesivas:** Se puede determinar la temperatura de adhesión, que es aquella en la cual dos piezas recién cortadas de muestra se adhieren mediante ser presionadas una contra otra, se dice que a esta temperatura la viscosidad de la muestra es de unos 108 poise.

También se puede determinar que tan difícil resulta quitar la muestra de polímero de un trozo de vidrio o metal una vez que ésta se enfría.

- **Estabilidad térmica:** A temperaturas elevadas se puede presentar inestabilidad térmica al oscurecerse el material, hay desprendimiento de gas, se hace brillante o hay un incremento o decremento irreversible en la fluidez.

- Homogeneidad: La presencia de más de una fase se detecta al observar los cambios de opacidad con la temperatura.

- Inflamabilidad: Los polímeros sólidos al quemarse se degradan y la combustión se mantendrá si hay desprendimientos de compuestos volátiles. Sin embargo, con la mayoría de los polímeros se presenta una inflamabilidad retardada o no se tiene, debido a que muchos materiales tienen aditivos específicos para este efecto. Generalmente se considera a un polímero inflamable cuando funde por debajo de 200 °C o si al degradarse se desprenden compuestos alifáticos, olefínicos o alcoholes, o si deja residuos de carbón al calentarse por encima de los 400 °C en presencia de atmósfera oxidativa.

Por otro lado, un polímero tendrá inflamabilidad retardada si se carboniza marcadamente a bajas temperaturas, si es termoestable arriba de 400°C o contiene cantidades significativas de algunos componentes como CO₂, HCl, H₂O, etc.

- Pirólisis: Puede hacerse una pirólisis controlada del polímero acoplada con un cromatógrafo de gases. El material se pirolizará de diferente manera dependiendo de su estructura: unos se despolimerizan dando fragmentos o coproductos monoméricos o se descomponen en fragmentos al azar.

Estabilidad de los Polímeros:

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

- Térmica : Durante unas 24 horas a 120 °C se expone la muestra en atmósfera tanto de nitrógeno como oxidante y se cuantifican cambios en el peso, color, así como de la solubilidad.

- Estabilidad Química: Se evalúan los cambios de flexibilidad y peso de la muestra cuando es sumergida en agua fría, agua hirviendo, soluciones de ácido acético, NaCl, H₂SO₄, y NaOH.

- Ambiental La muestra se somete a condiciones simuladas de luz solar, humedad, lluvia, etc. Se verifican cambios en el color, el aspecto superficial, y propiedades mecánicas.

Solubilidad

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

Pesos Moleculares⁽⁷⁾

Cuando se hace referencia al peso molecular de un polímero se habla de algo muy diferente de lo que se maneja en el caso de compuestos de peso molecular pequeño. No tenemos una sustancia pura en el sentido estricto de la palabra, ya que en realidad tenemos una mezcla de moléculas de diferente peso molecular. aún en el caso en que se sintetizan estos materiales en ausencia de contaminantes e impurezas.

Dicha situación radica en las variaciones estadísticas presentes en la polimerización. En este caso se debe conocer el peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares.

La mayoría de las propiedades mecánicas de estos materiales dependen del peso molecular. Si la intensidad de las fuerzas electrostáticas por unidad de longitud para una colección de moléculas es la misma, tal como en las series homólogas, entonces la

magnitud de las fuerzas atractivas se incrementa conforme crece el peso molecular. Tal incremento conduce primero a cambios en el estado físico.

Por ejemplo, conforme aumenta el peso molecular en la serie de los alcanos (C_nH_{2n+2}), las moléculas cambian sucesivamente de gases a líquidos volátiles y después no volátiles hasta sólidos no volátiles. Los sólidos se hacen progresivamente más duros pasando de ceras suaves a resinas duras. A un peso molecular aproximado de 1000, las moléculas comienzan a descomponerse antes de ebullición. Esto significa que la fuerza total de enlace entre las moléculas ha llegado a ser más fuerte que los enlaces covalentes intramoleculares. Sin embargo, ninguno de los hidrocarburos con pesos moleculares relativamente bajos presentan las propiedades mecánicas del polietileno. Se conocen actualmente varios métodos que determinan experimentalmente el peso molecular promedio de un polímero. Dichos métodos se basan en propiedades coligativas, refracción de la luz, viscosidad, ultracentrifugación y sedimentación.

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

Esta es definido por la expresión:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Donde M_i es la masa molar de las especies moleculares i y N_i es el número de moléculas de i en la muestra.

Alternativamente se puede definir el peso molecular promedio ponderal:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Para un polímero en el que todas las moléculas son de igual peso molecular, $M_n = M_w$, pero en los otros casos, M_w es más grande que M_n .

Se puede usar la relación de M_w a M_n como una indicación de la extensión de los pesos moleculares en una muestra particular de polímero y esta relación es llamada polidispersidad del polímero; donde $(M_w/M_n) \neq 1$ y se presenta en polímeros sintéticos. Cuando $(M_w/M_n) = 1$, el polímero es llamado mono-disperso y se presenta en polímeros naturales.

Peso Molecular promedio en volumen, M_z , definido como:

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

De lo anterior se deduce que:

$$M_z > M_w > M_n$$

Peso Molecular Promedio Viscosimétrico

Puede conocerse midiendo la viscosidad. Se define como:

$$M_v = [\sum w_x M_x^a]^{1/a}$$

w_x : fracción peso de las moléculas cuyo peso es M_x .

Distribución de Pesos Moleculares

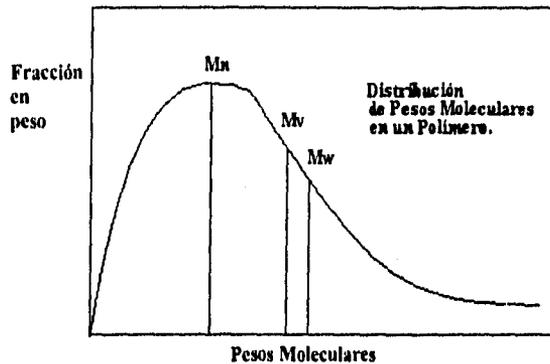


Figura 2.6. Distribución de Pesos Moleculares.

El ingeniero de reactores de polimerización afronta un gran problema en el diseño de procesos de polimerización, ya que las especificaciones del producto están dadas en términos muy amplios: propiedades mecánicas y eléctricas, buen desarrollo en el equipo de proceso, etc. Estas propiedades están determinadas por un número de "características fundamentales" del polímero, por ejemplo, la naturaleza del monómero (su polaridad, resistencia a la oxidación, etc.) En este caso, la distribución de pesos moleculares es de suma importancia. El ingeniero de reactores, una vez que tiene que trabajar con un monómero particular tiene poco control sobre los efectos causados por la naturaleza intrínseca del monómero. Sin embargo, la morfología puede ser controlada a menudo con la elección correcta del método de polimerización. Es por esto que existe un gran interés en poder predecir y medir fácilmente la distribución de pesos moleculares.

CAPÍTULO III ANTECEDENTES

3.1 Copolimerización

Un copolímero se obtiene cuando dos reactivos o monómeros son utilizados en el proceso de polimerización y el polímero obtenido contiene dos diferentes clases de estructuras en la cadena polimérica, donde la reactividad de cada uno de ellos determinará la composición y las propiedades del material que se forme. Este tipo de polimerización se conoce como copolimerización.

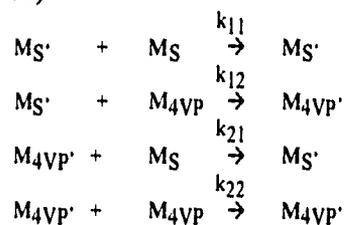
La polimerización simultánea de diferentes monómeros, también se puede llevar a cabo con mezclas de tres o más monómeros, estas últimas son conocidas como terpolimerización y copolimerización multicomponente respectivamente.

Cuando en el medio de reacción se tienen dos monómeros presentes, son posibles 4 reacciones de propagación, suponiendo que la formación de la cadena no tiene influencia de parte de la naturaleza del monómero terminal en el polímero y del monómero que reacciona⁽⁷⁾:

Para los monómeros que se utilizarán, identificados como a continuación se indica, se tienen las siguientes reacciones:

1) Estireno (S)

2) 4-vinilpiridina (4VP)



M[·]: Cadena de polímero con radical libre terminal.

donde k es la constante de velocidad de reacción para cada caso y de las cuales, se pueden definir las constantes de velocidad relativa para los monómeros respectivos:

$$r_1 = k_{11} / k_{12}$$
$$r_2 = k_{22} / k_{21}$$

Al observar estas relaciones se puede ver que cada término implica el cociente de la constante de velocidad que tiene el monómero al reaccionar con él mismo y la constante de velocidad del monómero con el otro monómero.

Cuando el valor de r es $r > 1$, nos indica que el radical tiende a homopolimerizarse y viceversa.

Los copolímeros se pueden clasificar en relación al producto a las constantes de velocidad relativas:

$r_1 r_2 = 0$ Copolímero alternado. Puesto que ninguno de los componentes se adiciona a sí mismo.

$r_1 r_2 = 1$ Copolímero ideal. Cada radical muestra la misma preferencia para reaccionar con cualquiera de los dos componentes.

Normalmente : $0 < r_1 r_2 < 1$

A 60°C $r_S = 0.57$ y $r_{4VP} = 0.75$ (15)

donde $r_S r_{4VP} = 0.427$, por lo que el copolímero tiene una distribución al azar de las unidades, lo que favorecerá las reacciones de funcionalización

Métodos de síntesis del copolímero de Estireno - 4-vinilpiridina.

La síntesis de estos compuestos se puede llevar a cabo de diversas maneras, por ejemplo⁽¹⁶⁾:

- Vasishta, R. y Srivastava, A.K.⁽¹⁷⁾ reportan la síntesis de los copolímeros por vía radicales libres, utilizando como iniciador β -picolinio-p-clorofenancilidina en dimetilformamida (DMF) como medio emulsificante, a una temperatura de 60°C durante 2 hrs.
- Petit, A., M. T. Cung.⁽¹⁵⁾ reportan la copolimerización de S-4VP en suspensión, en disolución de tolueno o benceno, utilizando 2,2' - azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador a 60°C.
- Le Perchec, Pierre⁽¹⁶⁾ reporta la copolimerización de S-4VP en suspensión acuosa que contiene heptano como agente porogénico y peróxido de benzoilo como iniciador, a una temperatura de 88°C.
- En este caso, se sintetizarán los compolímeros de S-4VP siguiendo la metodología propuesta por Ohtsuka, Yasuji; Kawaguchi Haruma y Watanabe Shuchi, empleando Persulfato de Potasio (KPS) como iniciador y agua como medio emulsificante a un pH=11 y a una temperatura de 60°C.^(18 y 19)

La reacción de copolimerización por radicales libres, consta de los siguientes pasos:

Iniciación

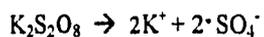
Propagación

Transferencia

Terminación: Recombinación, Desproporción.

Iniciación

En la copolimerización por radicales libres, la reacción es iniciada por un generador de radicales libres, que en este caso es el Persulfato de Potasio (KPS): $K_2S_2O_8$.



Esquemas de Reacción:

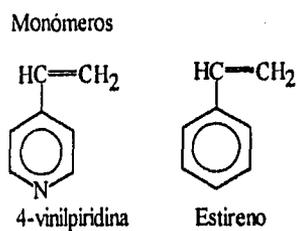


Fig. 3.1 Monómeros.

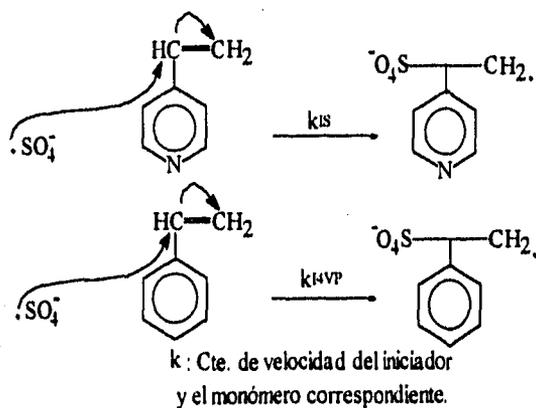


Fig. 3.2 Los radicales Sulfato reaccionan con los monómeros. k_I : cte. de velocidad de reacción del iniciador.

En la propagación se producen las siguientes reacciones:

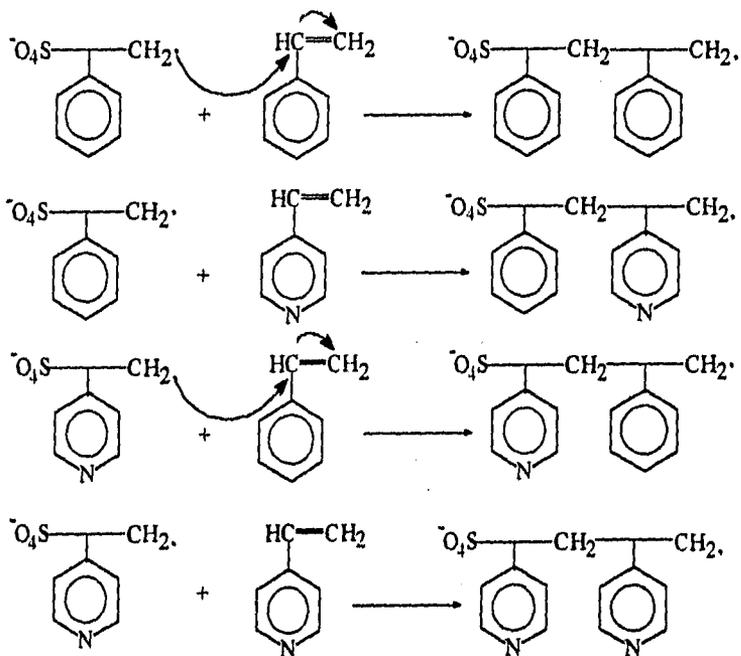


Figura 3.3 Reacciones de Propagación

Transferencia

Los radicales libres originales son destruidos formándose otros, cuya actividad puede ser menor, mayor o equivalente. El radical puede ser transferido al monómero, al disolvente, al polímero o al agente de transferencia. Esta etapa controla el peso molecular del polímero formado.

Por ejemplo, los mercaptanos son usados para controlar el peso molecular del polímero. Su acción se representa mediante las siguientes reacciones:

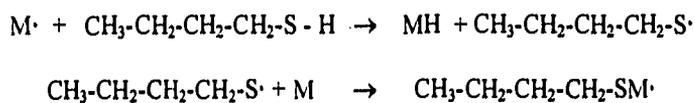


donde X_T es el agente de transferencia.

El agente de transferencia produce un nuevo radical T que puede reiniciar la polimerización:



Para este sistema se utilizó n-butilmercaptano:



Terminación

En la Terminación básicamente se llevan a cabo dos etapas:

Recombinación: Dos cadenas poliméricas en crecimiento se combinan entre sí, terminándose los radicales libres.

Desproporción: El electrón desapareado de uno de los radicales es cedido a otro radical libre y genera un grupo alqueno terminal y un grupo alcano.

3.2 Polimerización en Emulsión(20 y 21)

Los copolímeros obtenidos a partir de los monómeros de Estireno y 4-vinilpiridina serán sintetizados en emulsión. Las formulaciones técnicas más comunes para la polimerización en emulsión contienen los siguientes componentes:

- Monómero(s).
- Medio dispersante (generalmente agua)
- Emulsificante (surfactante)
- Iniciador soluble en agua.
- Agente de transferencia

Mecanismo:

- Formación de micelas.
- Captura de monómero en las micelas.
- Polimerización.
- Terminación.

Emulsificantes

En este proceso de síntesis se emplea un agente emulsificante y un agente dispersante, disolvente o medio de reacción, que en este caso es agua. El agente dispersante, como lo indica su nombre, es aquel en el que se dispersan los diferentes componentes formando una emulsión por medio del agente tensoactivo. La calidad del agua usada en polimerización en emulsión es de gran importancia. Debe usarse agua desionizada, pues la presencia de iones extraños o en concentraciones no controladas puede interferir con el proceso de iniciación y en la acción del emulsificante.

El emulsificante es un compuesto que está formado por moléculas que en su estructura están constituidas por dos segmentos: un segmento hidrofóbico y otro hidrofílico. En la disolución se forman micelas, en las cuales, las terminales hidrofóbicas no polares de las moléculas se orientan hacia el interior y las hidrofílicas polares hacia el exterior donde tienen interacción con el agua.

Al ser adicionado el monómero, el cual es insoluble en el medio de reacción, empieza a adsorberse en las micelas formando partículas estables. Al rebasar el límite de adsorción de las micelas, se empieza a formar otra fase separada compuesta de monómero que también alcanza la estabilidad gracias a la influencia de las moléculas emulsificantes, formando gotitas que tienen un diámetro de un micrómetro o poco mayor, en otros términos, cuando la concentración de un tensoactivo excede la concentración micelar crítica (CMC), el exceso de moléculas de tensoactivo se agrega para formar un pequeño racimo coloidal conocido como micela. La transformación de una solución al estado coloidal, cuando la concentración del surfactante excede la CMC, ocurre para minimizar la energía libre de la solución (el calor es liberado) y se observa una caída apreciable de la tensión superficial de la disolución.

Puesto que la concentración del tensoactivo en la mayoría de la polimerizaciones en emulsión excede a la CMC en 1 a 3 ordenes de magnitud, la mayor parte de él esta en

las micelas. El tamaño de las micelas depende de la concentración del tensoactivo, a baja concentración de tensoactivo (1-2%) las micelas son pequeñas y esféricas.

El mecanismo llevado a cabo en las micelas se puede explicar de la siguiente manera: Las micelas tienen la habilidad de adsorber pequeñas cantidades de sustancias no polares en su interior, este fenómeno se conoce como solubilización; el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas. Este fenómeno en que las moléculas de monómero son solubilizadas en el interior de las micelas, constituyendo el lugar principal en que se efectúa la polimerización, es esencial en este proceso.

El producto final de la polimerización en emulsión se conoce como látex y con frecuencia se usa directamente como tal, sin posterior separación del polímero del agua y de los otros componentes.

Iniciadores

Proceso de iniciación: Por iniciación se entiende la totalidad de procesos que permiten que un centro propagante esté presente en el lugar de la polimerización. Estos procesos incluyen varias etapas individuales, entre ellas:

- formación de radicales
- reacción con agua para formar otros radicales
- reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa
- transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos de la fase acuosa hacia el interior de las micelas.
- iniciación de centros propagantes en las micelas.

Al adicionar un iniciador redox, el cual es soluble en agua, se favorece la formación de radicales libres mediante rupturas homolíticas. Para evitar que el curso de la

reacción se inhiba, es necesario efectuarla en ausencia de oxígeno por lo cual, debe haber un flujo de N_2 durante la reacción, ya que es inerte y desplaza al oxígeno.

Al formarse los radicales libres, empiezan a difundirse en el interior de las micelas en donde se lleva a cabo la polimerización. De igual manera, se efectúa la difusión en el interior de las gotitas; cuando se forma el polímero, las micelas crecen por difusión del monómero de las gotitas hacia la micela y en vez de constituir un sitio para la polimerización, las gotitas sirven como reservas de monómero que reaccionará posteriormente en las micelas. La polimerización en el interior de una micela puede requerir hasta 10 segundos, produciéndose pesos moleculares muy altos, mayores que los que se obtienen por medio de otros procesos. Si se requiere un polímero sólido se debe romper la dispersión para que precipite.

Ventajas:

El estado físico de la emulsión (coloidal, diámetro de partícula: 0.05 - 5 μ m) lo hace más fácil de controlar.

Los problemas físicos de viscosidad son menores que en la polimerización en "masa".

El producto de una polimerización en emulsión, llamado 'látex', puede ser utilizado directamente, sin ningún tipo de separación, con operaciones adecuadas de mezclado, sus aplicaciones incluyen recubrimientos, adhesivos, ceras para pisos y pinturas, entre otros.

Es el único proceso que permite incrementar el peso molecular sin abatir el grado de polimerización.

Debido a su mecanismo de reacción singular, hace posible obtener altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción.

Además de la diferencia física entre la polimerización en emulsión y otros procesos, hay una diferencia cinética notable; para los otros procesos hay una relación inversa entre la velocidad de polimerización y el peso molecular; esto limita drásticamente la

posibilidad de hacer grandes cambios en el peso molecular de un polímero (por ejemplo de 200,000 a 2,000,000 o de 20,000 a 200,000).

En algunos casos, se puede disminuir el peso molecular de un polímero en el proceso sin alterar la velocidad de polimerización usando agentes de transferencia de cadena.

Los aumentos en el peso molecular se obtienen disminuyendo la velocidad de polimerización o de la temperatura de reacción.

Debido a sus mecanismos de reacción especiales, la polimerización en emulsión tiene la ventaja de ser capaz de lograr simultáneamente altos pesos moleculares y altas velocidades de reacción.

3.3 Caracterización

Una vez que se ha sintetizado el copolímero, es necesario caracterizarlo para conocer su estructura y propiedades. Para el estudio del copolímero de S-4VP se han seleccionado las siguientes técnicas de caracterización:

Análisis Infrarrojo (IR)⁽²²⁾

Las bandas características del copolímero de S-4VP, se reportan en los siguientes intervalos:

4-vinilpiridina:	Banda de deformación con 2 átomos de hidrógeno adyacentes en el anillo aromático en 750 y 820 cm^{-1} . Para la banda C=N, vibración longitudinal en 1418 cm^{-1} .
Estireno:	Bandas de deformación C-H en 700 y 750 cm^{-1} . C=C, vibración longitudinal del anillo aromático en 1600, 1580, 1500 y 1450 cm^{-1} .

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)(15 y 22)

Se ha mostrado que la espectroscopía de RMN, es una herramienta muy eficaz para determinar la composición química y la microestructura de los polímeros. Numerosos estudios de este tipo, han estado dedicados a los homo y copolímeros del estireno. Se constata que independientemente de la composición química del copolímero, la señal que lo caracteriza corresponde, desde el punto de vista cualitativo, a la superposición de los espectros de los dos homopolímeros, en este caso, los del estireno y la 4-vinilpiridina respectivamente; no aparece ninguna señal de resonancia nueva, ni traslación de los picos que se pueda imputar a un efecto de secuencia químico o estereoquímico.

En el espectro, la señal que se detecta entre 1.5 y 2 ppm corresponde a la resonancia del carbono trisustituido, del cual, penden los grupos benceno y piridina.

Los protones aromáticos se detectan en el intervalo de 6 a 8.5 ppm.

Las señales de los dos picos situados en 6.4 y 7.08 ppm, corresponden respectivamente a los protones orto de los dos monómeros incorporados y a los protones meta y para de grupos estireno.

La señal situada a 8.3 ppm, caracteriza a los protones meta de los grupos piridínicos.

De acuerdo con mediciones realizadas con estos copolímeros⁽²²⁾, se reportan los siguientes resultados:

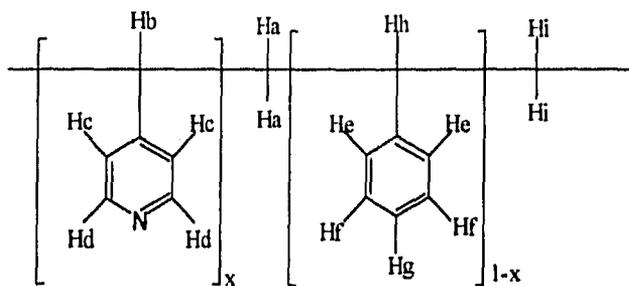


Figura 3.4 Identificación de los protones del Co-S-4VP en RMN

Intervalos en el Espectro de RMN

Pico	δ (ppm)	Protón
1	8.24	d
2	7.06	f, g
3	6.44	c, e
4	1.40	a, b, h, i

Tabla 3.1

Espectro de RMN

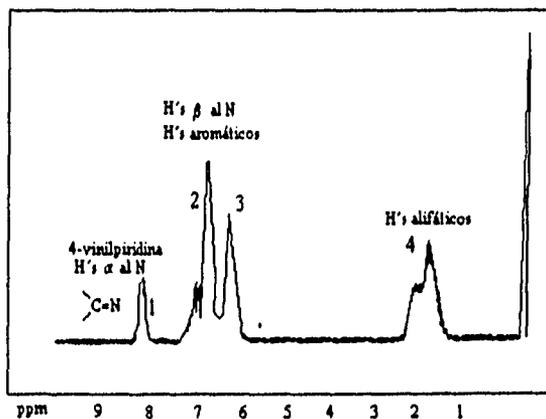


Fig. 3.5 Localización de las señales en el espectro de RMN.

La proporción molar de las unidades de los monómeros respectivos contenidos en la muestra examinada se define como: (15 y 22)

$$F_1 = 5/(3 + 2\rho)$$

$\rho = H_1/H_2$: razón de las sumas de las áreas de los picos 2 y 3 para el área de el pico 1.

$F_1(\text{RMN}) = P(4VP)$: Composición de la 4VP presente en el copolímero.

Calorimetría Diferencial de Barrido
DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Al incrementarse la concentración de la 4-vinilpiridina en el copolímero, se incrementa el valor de Tg. La Tg para el Poliestireno = 107°C y para la poli-4-vinilpiridina = 150°C, por lo que los valores para el copolímero se encontrarán dentro de este intervalo⁽²³⁾. En los diagramas Flujo de energía vs. T°C, se observa la Tg en el punto en el cual la pendiente de la curva cambia. Puesto que se trata de un copolímero con distribución de unidades al azar, es posible plantear una ecuación matemática que describa el comportamiento, en función de las concentraciones de los monómeros respectivos. Se han establecido también relaciones entre la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los materiales. En el caso del análisis térmico, ha permitido establecer relaciones adecuadas, como es el caso de la ecuación de Fox, que relaciona la Tg con la composición del copolímero.⁽¹²⁾

Ecuación de Fox:

$$1/T_g = (W_{4VP}/T_{g4VP}) + (W_S/T_{gS})$$

$$1/T_g = \sum (W_i/T_{g_i})$$

Pesos Moleculares. (14)

Los pesos moleculares serán determinados por viscosimetría $[\eta_{sp}]$ (Viscosidad específica) a partir de la ecuación:

$$[\eta] = kM_v^\alpha$$

$[\eta]$: Viscosidad Intrínseca

M_v : Peso Molecular Promedio Viscosimétrico.

α y k son las constantes de Mark-Houwink y son función de la interacción del copolímero con el disolvente y la temperatura. En este caso el disolvente es CHCl_3 .

Para medir las viscosidades, se utilizó un viscosímetro tipo Ubbelohde⁽²⁴⁾. Con los resultados obtenidos se construirán gráficas de $[\eta_{sp}]/c$ vs. c (concentración) y los puntos encontrados se ajustarán a una línea recta para obtener el valor de la viscosidad intrínseca.

3.4 Funcionalización de los Copolímeros

Las aminas aromáticas heterocíclicas, como es el caso de la 4-vinilpiridina, son bases débiles.⁽²⁵⁾ En muchos de estos compuestos, el par de electrones del heteroátomo forma parte de los orbitales de enlace de la molécula como es el caso de los pirroles, donde estos electrones constituyen un sexteto aromático y no están disponibles, sin embargo, no es así en el caso de la 4-vinilpiridina. El par de electrones libre no forma parte del anillo aromático y se encuentran localizados en un orbital de tipo sp^2 que es ortogonal al sistema aromático, lo que favorece su basicidad.

La 4-vinilpiridina se ha utilizado ampliamente en la síntesis de homopolímeros, así como en la formación de derivados cuaternarios para la obtención de polielectrolitos, como los derivados de N-alkilo.

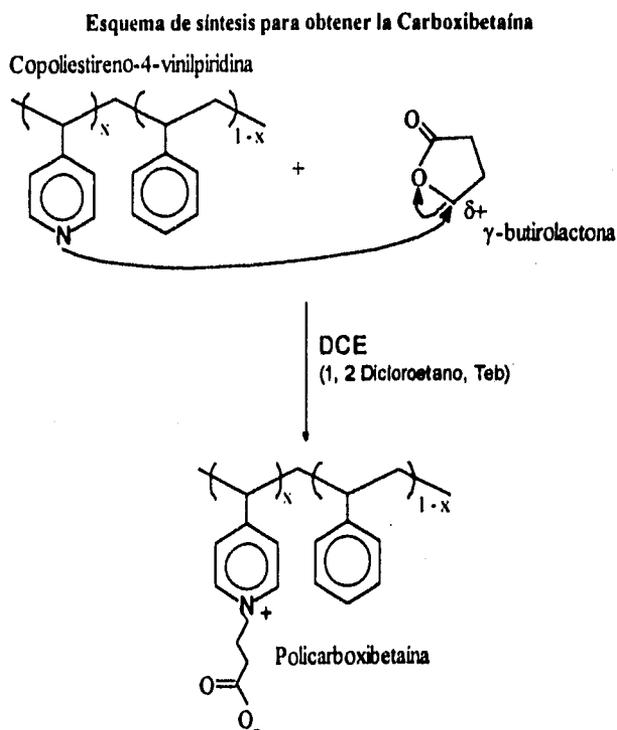
En las referencias consultadas se reporta la funcionalización del copolímero de St-4VP en 2 etapas:⁽²⁶⁾

1) Cuaternización del copolímero por un éster alifático (Bromopropionato de Etilo, por ejemplo), en disolución de THF, adicionando 3 equivalentes del éster con respecto a la cantidad de 4VP a 50°C durante 72 hrs.

Una vez terminada la reacción, se precipita el derivado cuaternizado con metanol.

2) Posteriormente se hidroliza el grupo éster del polímero cuaternizado, el cual se denomina Carboxibetaina. En la literatura se reporta la hidrólisis en solución acuosa de NaOH, adicionando tetrahidrofurano (THF) para obtener la humectación adecuada.

En este caso, se obtendrá la policarboxibetaina directamente, a partir de la reacción con γ -butirolactona, ocurriendo un rompimiento de anillo. La reacción se llevará a cabo en disolución de 1, 2 dicloroetano (DCE) a temperatura de reflujo, en atmósfera inerte (N_2).



Al igual que los copolímeros, los derivados carboxibetáinicos serán caracterizados.

CAPÍTULO IV DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Copolimerización en Emulsión del Estireno y la 4-vinilpiridina.

Reactivos:

Estireno. Reactivo analítico. Aldrich [100-42-5]. 99% de pureza.

4-vinilpiridina. Reactivo analítico. Aldrich [100-43-6]. 95% de pureza.

γ -butirolactona. Reactivo analítico. Aldrich [96-48-0]. 99% de pureza.

Lauril Sulfato de Sodio. Reactivo analítico. SIGMA.

Persulfato de Potasio. J.T. Baker. 99.6% de pureza.

Equipo:

Reactor de vidrio enchaquetado (fig. 4.1).

Matraz de 3 bocas de 500 ml.

(FT-IR, Perkin Elmer 1615 FT-IR Spectrometer).

(RMN, Varian EM-390 90 Mhz).

DSC: (DSC, 2100 TA Instruments).

Viscosímetro de tipo Ubbelohde.

Medidor automático de tiempos de flujo del Viscosímetro. Modelo Shott-Gerate AVS.

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en 5 proporciones en peso distintas: 0.04, 0.08, 0.10 y 0.12 fracción peso de 4-vinilpiridina respectivamente.

La metodología empleada en la síntesis de dichos materiales está basada en los reportes de la literatura.^(18 y 19) Es necesario eliminar los inhibidores de los monómeros y para evitar la homopolimerización de los mismos, se destilaron a presión

reducida. Es importante tomar las medidas de seguridad pertinentes, puesto que los reactivos, particularmente la 4-vinilpiridina y la γ -butirolactona no se deben inhalar puesto que son compuestos muy tóxicos, por lo que se debe contar con un buen sistema refrigerante y el equipo debe estar perfectamente sellado para evitar la fuga de vapores.(27)

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio a presión atmosférica, como el que se muestra a continuación:

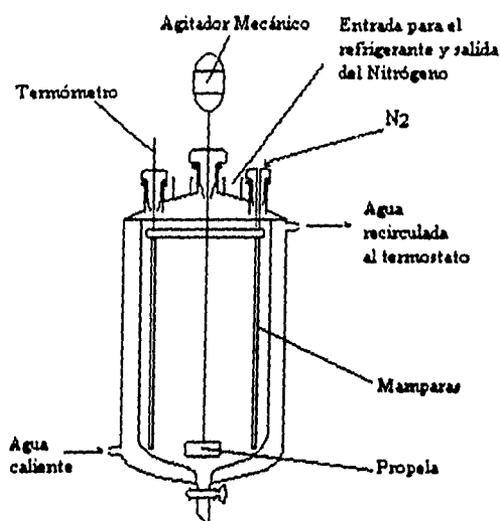


Fig. 4.1 Reactor de Polimerización

Procedimiento:

- Conectar el termostato al reactor con unas mangueras y hacer circular agua a temperatura ambiente.- Adicionar los componentes de reacción de acuerdo con la siguiente tabla:
- Se agregan los componentes de la reacción en las siguientes cantidades.

Copolimerización de S y 4VP

Reactivos y Componentes	Cantidad
Emulsificante: Lauril Sulfato de Sodio (LSS) (disolución a 10 o 20 mmol/l)	180 ml
Disolución Buffer. Na ₂ CO ₃ 1N	10 ml
St + 4VP: fracción peso: 0.04, 0.08, 0.10 y 0.12 fracción peso de 4-VP	20g
n-butilmercaptano	0.06
KPS disolución a 4mmol/l	10 ml

Temperatura 50°C ± 2°C, 300 rev./min; pH = 11, P: atm.

Tabla 4.1. Reactivos y Componentes para la Copolimerización del S y 4VP.

Se adicionan al reactor las disoluciones

A continuación se agregan los monómeros así como el agente de transferencia y se acciona el agitador mecánico para hacer homogéneo el sistema de reacción y formar la emulsión. Se hace circular N₂ durante todo el proceso para evitar la presencia de oxígeno y se adiciona el iniciador.

Con el termostato se controla la temperatura y se deja la reacción durante 3 hrs.

Para determinar el avance de la reacción, se harán determinaciones gravimétricas. En tiempos preestablecidos se obtendrán alícuotas de 5 a 10 ml, que serán pesadas en charolas de aluminio y posteriormente se evaporará el líquido contenido en ellas y se pesarán nuevamente. Con estos datos, mediante un balance de materia, se obtendrán los porcentajes de conversión a lo largo de la reacción.

Una vez que termina la reacción se desmonta el equipo y se transfiere la mezcla a un vaso para precipitar el copolímero, agregando acetona en exceso.

Finalmente, el polímero obtenido se filtra y se deja secar al vacío durante 24 hrs.

4.2 Caracterización de los Copolímeros:

Espectroscopía

- Espectros de Infrarrojo (IR): Los espectros se obtuvieron en película, utilizando CHCl_3 como disolvente a una concentración de 0.5g/ml.

- Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Se utilizó como disolvente CDCl_3 para obtener los espectros, en un intervalo de 0 a 10 ppm.

- Calorimetría

Las mediciones se efectuaron a una velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 130°C a panel abierto y en atmósfera de N_2 .

4.3 Pesos Moleculares

- Viscosimetría:

Se utilizó un viscosímetro de tipo Ubbelohde⁽²⁴⁾.

Procedimiento:

Disolver el copolímero a una concentración "C" de 1g/100ml.

De esta disolución se tomaron alícuotas y se diluyeron en matraces aforados a 0.75, 0.50 y 0.25 fracción volumen de "C", como se describe a continuación:⁽¹⁴⁾

C: 1g/100ml.

3/4C: 25 ml de la disolución C/2 + 25 ml de disolución C.

C/2: 50 ml de disolución C + 50 ml de disolvente.

C/4: 25 ml de disolución C/2 + 25 ml de disolvente.

Para evitar que el capilar del viscosímetro se obstruya, se deben filtrar las disoluciones (filtro millipore).

Los tiempos de flujo se midieron automáticamente a una temperatura de 25°C, iniciando con el disolvente puro y en orden creciente de concentración.

Las constantes de Mark-Houwink fueron obtenidas a partir de datos experimentales reportados en la literatura.⁽²²⁾

4.4 Síntesis de la Carboxibetaina

En un vaso de precipitados se disuelve una muestra del copolímero en 1,2-dicloroetano al 4% en peso.

Se recomienda trabajar con disoluciones no mayores del 10% en peso.

Se transfiere la disolución a un matraz de tres bocas, el cual es introducido en un baño de aceite mineral.

El sistema se calienta a la temperatura de ebullición del disolvente, con una parrilla provista de un agitador magnético.

Una vez que el sistema está estable se adiciona la γ -butirolactona (previamente destilada a presión reducida) al 10% en exceso con respecto a la concentración de 4-vinilpiridina en la muestra.

Durante todo el proceso, se debe evitar la humedad al mayor grado posible, puesto que el agua reacciona con la γ -butirolactona compitiendo con el copolímero.

Se sella perfectamente el matraz de tres bocas, colocando en ellas respectivamente: un termómetro, un refrigerante (reflujo) y un tubo de vidrio para hacer circular nitrógeno.

El equipo para llevar a cabo esta síntesis de la Carboxibetaína se muestra a continuación:

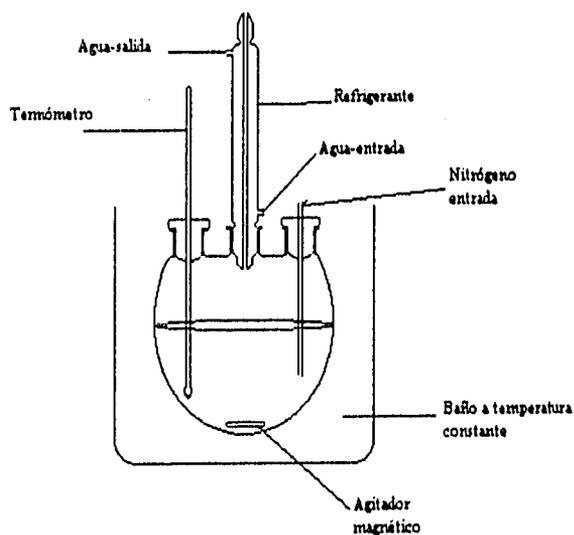
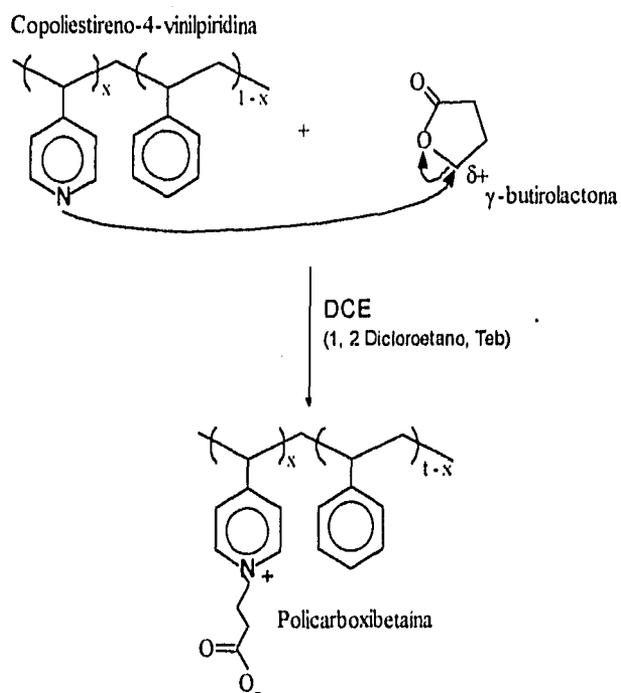


Figura 4.2 Equipo para sintetizar las Carboxibetaínas

Esquema de síntesis para obtener la Carboxibetaina



Se calienta el sistema a la temperatura de reflujo del disolvente: 70°C y se mantiene en agitación durante 48 hrs.

El producto se precipita en el seno de la reacción, posteriormente se filtra, se lava con CHCl_3 y se caracteriza por las técnicas ya descritas.

CAPÍTULO V RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la síntesis de los copolímeros y por las técnicas de caracterización de los mismos.

5.1 Datos Cinéticos

Mediante gravimetría se dio seguimiento al curso de la reacción.

Balance de Materia:

Las mediciones se hicieron en charolas de aluminio previamente pesadas.

Al efectuar un balance de materia de las alícuotas obtenidas en disolución, las cuales fueron pesadas y posteriormente, al pesar las charolas con el polímero seco, obtenemos los porcentajes de conversión, de acuerdo con la siguiente ecuación de balance:

$$\%Conv. = (PSC-PCV)/(PCM-PCV)(\%Sólidos).$$

donde:

PCV: Peso de la charola vacía.

PCM: Peso de la charola conteniendo el polímero en disolución.

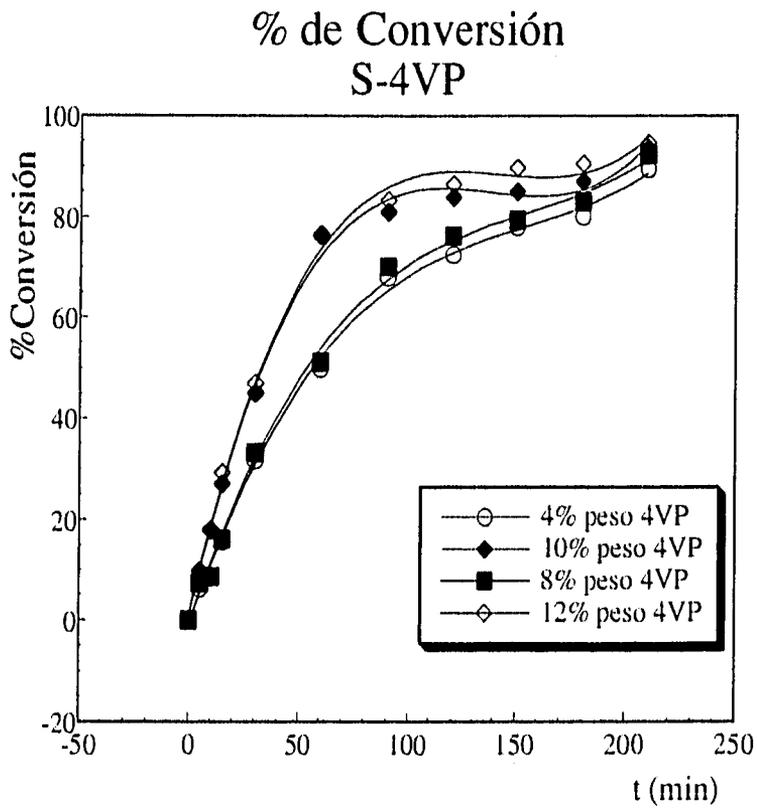
PSC: Peso de la charola con el polímero seco. En este balance se consideraron los sólidos totales = Polímero + Emulsificante + electrolito + inhibidor.

Al observar el % de Conversión de cada una de las copolimerizaciones, se puede ver que al aumentar la concentración de 4VP, aumenta la velocidad de reacción y disminuye el tiempo de conversión de los monómeros.

Gráfica de % de Conversión vs. tiempo (min).

Puesto que se tomaron en cuenta en el balance los sólidos totales, estos resultados son aproximados.

Fig. 5.1. Gráfica de % de Conversión vs. tiempo.



Para hacer una comparación con los datos experimentales que tenemos, se calcularon los porcentajes de 4VP.

De acuerdo a la ecuación de Copolimerización:

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2)$$

donde f_1 y f_2 son las fracciones molares de los comonómeros en la alimentación y F_1 es la fracción mol del Estireno en el copolímero, por lo tanto, para la 4VP, $F_2 = 1 - F_1$.

De acuerdo a datos reportados en la literatura:

$$r_S = 0.57$$

$$r_{4VP} = 0.75^{(15)} \quad r_S r_{4VP} = 0.4275$$

En este caso, la relación de reactividad es mayor para la 4VP y de acuerdo a estos valores, este monómero deberá adicionarse más rápidamente al copolímero, contrario a los siguientes datos, obtenidos también de la literatura:

$$r_S = 0.90$$

$$r_{4VP} = 0.80^{(17)} \quad r_S r_{4VP} = 0.72$$

Puesto que estos parámetros son función del tipo de proceso de síntesis y del iniciador utilizado, se analizó cuales describen mejor nuestros resultados experimentales. En el primer caso, r_1 y r_2 fueron obtenidos para reacciones en disolución de benceno, mientras que en el otro caso, la copolimerización se llevó a cabo en suspensión.

Muestra		$r_1 = 0.90; r_2 = 0.80$		$r_1 = 0.57; r_2 = 0.75$		Experimental (RMN)	
S-4VP	% peso	F_1	F_2	F_1	F_2	F_1	F_2
1	4%	0.956	0.043	0.934	0.061	0.98	0.02
2	8%	0.913	0.084	0.877	0.122	0.93	0.07
3	10%	0.894	0.105	0.850	0.149	0.91	0.09
4	12%	0.873	0.126	0.825	0.171	0.89	0.11

En ninguno de los 2 casos se describen correctamente los resultados experimentales obtenidos. En el primer caso, aunque los valores de las fracciones molares son similares a los que se obtuvieron a partir de los espectros de RMN (ver pág. 58), el valor de r_2 es mayor que r_1 y de acuerdo al comportamiento observado en la fig. 5.1, el monómero 4VP se adiciona más rápido en la copolimerización, por otro lado, en el segundo caso, aunque los valores $r_1 < r_2$, los valores de las fracciones molares son mayores que los resultados experimentales. Se debe tener en cuenta que la ecuación de copolimerización aplica a sistemas a bajas conversiones y puesto que manejamos valores de porcentajes de conversión en el intervalo de $\pm 90\%$, se tiene una limitación apreciable. Los valores r_1 y r_2 se pueden calcular conociendo la composición molar del copolímero a una conversión menor al 10%.

5.2. Caracterización Analítica por RMN(15 y 22)

Como se describió en el Capítulo III, la proporción molar de las unidades de los monómeros respectivos contenidos en la muestra examinada, está definida por la siguiente ecuación:

$$F_2 = 5/(3 + 2\rho)$$

donde:

$\rho = H_2/H_1$: razón de las sumas de las áreas de los picos B y C con respecto al área del pico A.

$F_1 = P(4VP)$: Fracción molar de la 4-VP presente en el copolímero:

Espectro de RMN

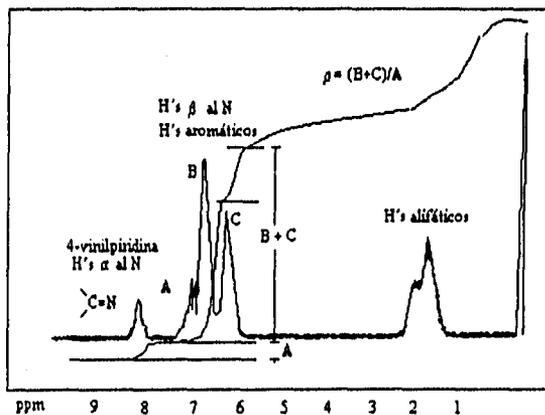


Figura 3.2. Espectro de RMN.

Para el caso del espectro 1*, que corresponde a la muestra de copolímero de 12% de 4-VP, se obtuvieron los siguientes resultados:

$$H_1 = 90; H_2 = 4$$

$$\rho = 90/4 = 22.4$$

$$\therefore F_2(\text{RMN}) = 5/[3 + 2(22.4)] = 0.111 = P(4 \text{ VP}) \text{ en el copolímero.}$$

Si tomamos como base de cálculo 1 g/mol de copolímero:

P.M. 4VP: 105.14 g/gmol.

P.M. S: 104.15 g/gmol

y si $g = (\text{PM})(\text{moles})$

entonces:

moles de 4-VP = 0.11 = 11.56g

moles de S = 0.89 = 92.69g

total : 104.25g

$$\text{fracción peso de 4-VP} = 11.56/104.25 = 0.1109 \times 100$$

$$\% \text{ peso 4-VP} = 11.09\%$$

De manera análoga se determinan las concentraciones con los demás espectros.

En la siguiente tabla se muestran las proporciones molares y en peso, obtenidos a partir de los espectros de RMN.

Tabla de Resultados de los Espectros RMN

Tabla 5.1. Resultados de los espectros de RMN.

Muestra	S - 4VP muestra % en peso	$\rho =$ H_1/H_2	$F_2(\text{RMN})$ P(4VP)	% en peso experimental	Núm de Espectro*
1	12%	22.4	0.111	11.1%	1
2	10%	23.7	0.090	9.1%	2
3	03%	30	0.079	7.1%	3
4	04%	96	0.026	2.1%	4

* Ver Apéndice

Las señales de los protones α al N piridínico se detectaron en 8.3 ppm.

Las señales de los protones β al N piridínico en el intervalo de 6 a 7.5 ppm.

Las señales de los protones aromáticos, también se detectaron en el desplazamiento de 6 a 7.5 ppm.

Finalmente, los protones alifáticos, en el intervalo de 1 a 2 ppm.

Mediante esta técnica, se hace una determinación relativa del porcentaje molar de los comonomeros, considerando que en la molécula tenemos 2 protones α al N piridínico. Se mide la integral correspondiente a esos dos protones y se divide entre dos, la cifra obtenida es el número de unidades a los que integra cada protón piridínico. Posteriormente se sustrae de la integral de H's aromáticos (que comprende 5 protones de estireno y dos protones β al N piridínico), el equivalente a la integral de los dos protones piridínicos calculada anteriormente. Se divide entre 5 el resultado de la cifra descrita y se tiene la integral de cada protón de Estireno.

Como se había previsto, no se encontraron otros desplazamientos en los espectros, las señales corresponden a los intervalos reportados en la literatura para estos grupos funcionales.

Las concentraciones finales de 4-VP resultaron inferiores a las que inicialmente se hicieron reaccionar, esto fundamentalmente se debe a que ninguna de las copolimerizaciones se completó al 100%.

5.3 Caracterización por IR (FTIR)(22)

Para los copolímeros de S-4VP, las bandas características del copolímero son las siguientes:

4-vinilpiridina:	Banda de deformación con 2 átomos de hidrógeno adyacentes en anillo aromático en 750 y 820 cm^{-1} . Para la banda C=N, vibración longitudinal en: 1418 cm^{-1} .
Estireno:	Bandas de deformación C-H en 700 y 750 cm^{-1} . C=C, vibración longitudinal del anillo aromático en 1600, 1580, 1500 y 1450 cm^{-1} .

Resultados experimentales*

En los espectros obtenidos, se reportan las siguientes bandas:

4-vinilpiridina:	Banda de deformación con 2 átomos de hidrógeno adyacentes en anillo aromático en 756 y 822 cm^{-1} . Para la banda C=N, vibración longitudinal en: 1414 cm^{-1} .
Estireno:	Bandas de deformación C-H en 700 y 756 cm^{-1} . C=C, vibración longitudinal del anillo aromático en 1598, 1556, 1492 y 1452 cm^{-1} .

Al comparar entre sí los espectros, los cambios en las proporciones de los comonomeros para cada muestra son evidentes. La magnitud de las bandas 756 y 822 cm^{-1} (C-H piridínico) y 700 y 756 cm^{-1} (C-H estirénico), varían en proporción con el contenido de Estireno y 4-vinilpiridina respectivamente.

* Ver Apéndice

Debido a esto, es factible hacer un análisis cuantitativo para conocer la proporción molar de 4-vinilpiridina contenida en cada muestra de copolímero, sin embargo, la relación de absorción entre las bandas depende también del espesor de la película, particularmente en la banda de 700 a 756 cm^{-1} , por lo que se requiere que todas las muestras tengan las mismas características en cuanto a concentración y espesor, y esto representa una limitante en el estudio cuantitativo que se pretende llevar a cabo.

En los espectros, la señal detectada en 1414 cm^{-1} corresponde a la 4-VP (C=N).

Mediante el uso de la Ley de Beer, fue construida una gráfica⁽²¹⁾ de Absorbancia vs. concentración con muestras de 0.6g/g disolución, y de la que se dedujo la siguiente ecuación que corresponde a la curva de calibración:

$$A = 0.008355 + 1.8263c. R=0.98$$

donde c corresponde a la concentración de 4VP en g/g disolución.

En este caso, se trabajó con muestras de 0.5g/ml y se corrigieron los valores obtenidos a las condiciones experimentales realizadas.

En los espectros se reporta el porciento de transmitancia (%T); al efectuar las conversiones se obtuvo lo siguiente:

$$A = -\log T = \log T^{-1}$$
$$A = \log 1/T$$

Para el caso del Espectro 4*, se tienen los resultados siguientes:

* Ver Apéndice

$$\%T = 93.1; T = 0.931$$

$$A = \log (1/0.931)$$

$$A = 0.0310$$

$$A/c = A'/C$$

$$A' = A(C/c)$$

donde:

A': Absorbancia real.

A: Absorción experimental obtenida de los espectros.

c: concentración experimental.

C: concentración reportada: 0.6g/g

densidad del cloroformo = 1.52 g/ml

$$c = 0.5 \text{ g/ml}(1\text{ml}/1.52 \text{ g})$$

$$c = 0.328\text{g/g}$$

$$A' = 0.0310(0.6/0.328)$$

$$A' = 0.0567$$

de acuerdo a la Ley de Beer:

$$A = 0.008 + 1.826c_{4VP}$$

$$c_{4VP} = (0.0567 - 0.008)/1.826$$

$$\therefore c_{4VP} = 0.0266 \text{ g/g disolución}$$

$$F_2 = c_{4VP} / c_{S-4VP}$$

F₂: fracción molar de 4VP

$$F_2 = 0.0817$$

Tabla 5.2. Resultados de los Espectros de IR

S - 4VP % en peso	%T	T	A	A'	c	F ₁	% en peso	Núm de Espectro
12%	68.1	0.681	0.1148	0.2112	0.1112	0.339	33	1
10%	79.3	0.793	0.1007	0.1853	0.09709	0.296	29	2
8%	87.3	0.873	0.0589	0.1084	0.05498	0.1676	16	3
4%	93.1	0.931	0.0310	0.0570	0.02683	0.0817	8	4

Resultados de los Espectros IR

A': Absorbancia corregida a 0.5g/ml. Disolvente: Cloroformo.

Tabla comparativa de los resultados obtenidos por espectroscopía y teóricos.

Tabla 5.3

Muestra	S-4VP % en peso	% en peso RMN	% en peso IR
1	12%	11.1%	33%
2	10%	9.1%	29%
3	08%	7.1%	16%
4	04%	2.1%	8%

Podemos observar que los valores obtenidos por IR son mucho más altos que los que se obtuvieron por RMN. Esto puede deberse al hecho de que para calcular estos valores, se consideró que la relación de las concentraciones reportadas y las experimentales es lineal, lo que involucra errores de cálculo apreciables, además, existen errores inherentes a las mediciones y al elaborar las películas, sin embargo, esta técnica es valiosa para la identificación de los grupos funcionales presentes en el copolímero.

Mediante un Análisis Elemental de los copolímeros obtenidos a bajas conversiones se pueden corroborar los datos obtenidos por medio de estas técnicas, particularmente los datos cuantitativos obtenidos a partir de RMN.

5.4 Calorimetría (DSC)

Las mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido se muestran en la tabla 5.4. En cada caso se consideran los promedios de los cambios de pendiente en las temperaturas de los termogramas. Una vez que se tienen los datos experimentales de Tg y la concentración de 4VP, se puede deducir una ecuación matemática que relacione estos parámetros, es decir, la variación de Tg en función de la concentración de 4VP: $T_g = f(\%mol\ 4VP)$. Se puede obtener dicha ecuación por medio de un análisis de regresión lineal, también Fox⁽¹²⁾, propuso una ecuación en la que se expresa que el inverso de la temperatura de transición vítrea de un copolímero, está dada por la suma de los cocientes de las fracciones en peso W_i , divididas entre la T_{gi} correspondiente al homopolímero. Esta ecuación aplica a copolímeros con una distribución al azar.

Se puede utilizar también la ecuación de Gordon-Taylor que también tiene forma lineal y aplica a mezclas miscibles. Al conocer más acerca de las reacciones de copolimerización y de su control, se han obtenido productos poliméricos cuya estructura se había previsto, de esta manera, se han encontrado relaciones entre la estructura y propiedades fisicoquímicas de los materiales. En lo que se refiere a estructura, el copolímero de S-4VP tiene una configuración al azar, por lo tanto, es válido proponer estos modelos lineales que nos permiten establecer relaciones adecuadas y explicarlas a nivel molecular.

Ecuación de Fox:

$$\begin{aligned} 1/T_g &= (W_{4VP}/T_{g4VP}) + (W_S/T_{gS}) \\ 1/T_g &= \sum (W_i/T_{gi}) \end{aligned}$$

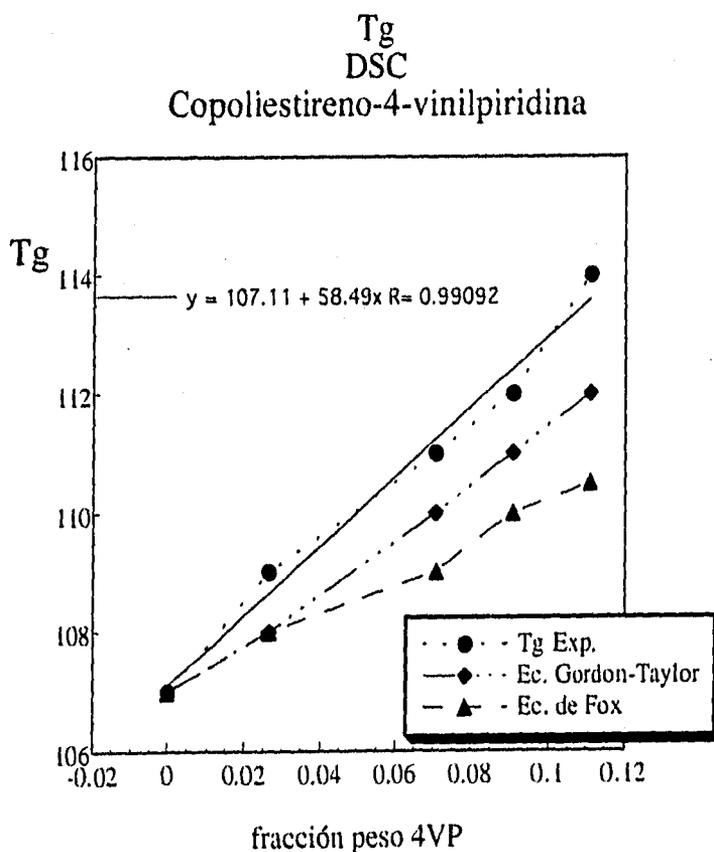
Ecuación de Gordon-Taylor:

$$T_g = W_{4VP}T_{g4VP} + W_S T_{gS}$$

Tabla de Resultados de DSC

Muestra	Fracción peso de 4VP	Tg(°C)	Tg. Ec. Fox	Tg. Ec. Gordon-Taylor
0	0.00	107	107	107
1	0.0263	109	108	108
2	0.0706	111	109	110
3	0.0907	112	110	111
4	0.1109	114	110.5	112

Tabla 5.4. Mediciones Tg.



Al observar los resultados que se obtuvieron efectuando promedios de varias corridas, se ve que la T_g aumenta al aumentar la fracción de 4VP de acuerdo a la ecuación lineal que se muestra.

Este comportamiento ha sido observado anteriormente, por lo que los resultados son aceptables.⁽²²⁾ Sin embargo, como se puede ver, en el caso de la ecuación de Fox, los valores obtenidos para las concentraciones reportadas por RMN, son inferiores a las temperaturas medidas experimentalmente, por lo tanto, el modelo de Fox no se ajusta al comportamiento obtenido experimentalmente. Por otro lado, la ecuación de Gordon-Taylor, aunque se acerca más a los valores experimentales, tampoco describe el comportamiento de este sistema. Ambas ecuaciones tienen restricciones, la ecuación de Fox, describe el comportamiento en copolímeros al azar y la ecuación de Gordon-Taylor aplica a sistemas ideales, mezclas miscibles y aunque el copolímero obtenido tiene una distribución al azar, no es ideal, por lo que proponemos efectuar un mayor número de síntesis para tener más datos y de manera más explícita, ver el comportamiento del sistema, ya que los datos con los que se cuenta son muy pocos, además, se debe tener en consideración que los valores de T_g , son promedios y valores establecidos a criterio del que caracteriza el material, por lo que el factor humano puede ser determinante.

5.5 Pesos Moleculares

Los pesos moleculares serán determinados por viscosimetría $[\eta]$ a partir de la ecuación:

$$[\eta] = kM_V^\alpha$$

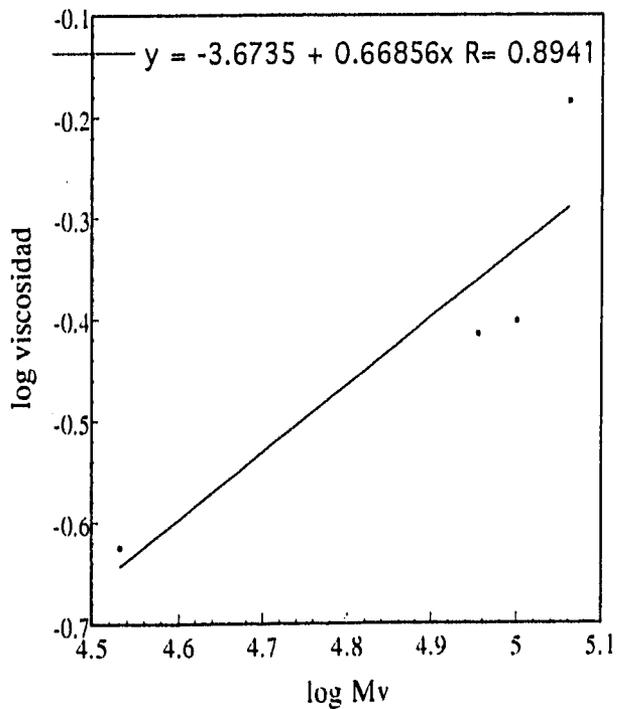
$[\eta]$: viscosidad intrínseca.

k y α : Ctes de Mark-Houwink.

M_V : Peso molecular viscosimétrico.

De acuerdo a los resultados experimentales reportados por Yilmaz, Elvan y Züal Küçükyavus⁽²²⁾, se construyó la siguiente gráfica:

Determinación de las ctes.
de Mark-Houwink
Copoliestireno-4-vinilpiridina



Al obtener la ordenada al origen y la pendiente de la curva logarítmica se obtuvieron los siguientes datos:

$\alpha = 0.66856$ y $k = 2.1208 \times 10^{-4}$ (constantes de Mark-Houwink) para el copolímero de S-4VP.

Disolvente: Cloroformo.

T = 25°C.

Viscosímetro de tipo: Ubbelohde.

Para la disolución al 4% de 4-VP, se obtuvieron los siguientes resultados:

t_0 y t : tiempos promedio de flujo del disolvente puro y de las disoluciones respectivamente.

Tabla 5.5. S-4VP 4%, $t_0=124.9$ seg.

Disoluciones g/ml: c	t seg	$[\eta_{sp}] = (t - t_0)/t_0 c$ c: conc. de la disolución (ml/g)	t seg	$[\eta_{sp}] = (t - t_0)/t_0 c$ c: conc. de la disolución con agente de transferencia: (ml/g)
0.0025	330.45	661.77	225.22	321.288
0.0050	774.45	1044.12	420.45	473.258
0.0075	1355.64	1318.23	728.64	644.504
0.0100	2197.26	1665.34	1229.26	884.195

Construyendo una gráfica de $[\eta_{sp}]/c$ vs. c , ($[\eta_{sp}]$: viscosidad específica) y efectuando una regresión lineal, se obtuvo la siguiente ecuación:

con agente de transferencia:

$$[\eta_{sp}]/c = 3.5116 + 1.3139 \times 10^5 c \quad R = 0.9982$$

sin agente de transferencia:

$$[\eta_{sp}]/c = 1.1581 + 74,400c \quad R = 0.99414$$

Las ordenadas al origen corresponden a $[\eta](\text{ml/g})$, y son $351.16 = 3.5116 \text{ dl/g}$ y $115.81 \text{ ml/g} = 1.1581 \text{ dl/g}$.

Sustituyendo

$$3.5116 = 2.1208 \times 10^{-4} M_V^{0.66856}$$

$$M_V = 2.0444 \times 10^6$$

$$1.1518 = 2.1208 \times 10^{-4} M_V^{0.66856}$$

$$M_V = 389.03 \times 10^3$$

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

S-4VP	$[\eta](\text{dl/g})$	$[\eta](\text{dl/g})$	$M_V \times 10^6$	$M_V \times 10^3^*$
12%	4.9980	1.3821	3.446	506.82
10%	4.2254	1.5304	2.696	590.29
8%	3.2393	1.2982	1.811	461.50
4%	3.5116	1.1581	2.044	389.03

***Formulación con agente de transferencia.**

Como se puede observar, los valores de M_V son más altos en el primer caso. Esto se debe al hecho de que durante la síntesis de los copolímeros no se utilizó un agente de transferencia de cadena que controlara el peso molecular.

Al efectuar las mediciones de tiempo de flujo con el viscosímetro Ubbelohde, se obtuvieron tiempos altos de flujo y que aumentaron con el incremento de la concentración de 4VP, esto puede deberse a la presencia de puentes de hidrógeno entre el par de electrones libres de la piridina y los protones del estireno. Para el caso de las formulaciones con agente de transferencia (n-butilmercaptano), los copolímeros obtenidos resultaron con pesos moleculares dentro de un intervalo de 3 a 5 veces

menores que en el primer caso, por lo que este componente es muy importante para tener un control sobre el peso molecular.

Se debe tomar en consideración que las constantes de Mark-Houwink no se encontraron reportadas para el copolímero disuelto en Cloroformo, por lo que se tuvieron que calcular a partir de datos experimentales^(15 y 22) en los que se utilizó el mismo disolvente. Al ajustar los datos a una línea recta ($\log [\eta]$ vs. $\log M_v$) se obtuvo un factor de correlación de 0.8941, por lo que los resultados tienen cierto margen de error, sin embargo, permiten ver la influencia del agente de transferencia en la síntesis de los copolímeros. Se propone determinar el peso molecular mediante otras técnicas para verificar los datos obtenidos.

5.6 Caracterización de las Carboxibetainas.

Para caracterizar los derivados carboxibetáinicos que se obtuvieron, se buscó disolver las muestras y se utilizaron los siguientes disolventes disponibles:

Hexano

Ciclohexano

Benceno-Tolueno

Tetrahidrofurano

Cloroformo

Dimetilformamida y Dimetilsulfóxido.

En el caso de éste último, únicamente se logró hinchar el material.

Debido a esto, al principio no fue posible analizar las muestras en RMN ^1H , por lo que se le hizo un análisis en RMN ^{13}C .

En una primera corrida no se detectó el grupo carbonilo, sin embargo, al darle mayor tiempo de barrido, se detectó el grupo carbonilo en el intervalo típico alrededor de 160 ppm.

Posteriormente se logró hacer un análisis en RMN- ^1H , con una muestra al 12% de 4VP hinchada con Dimetilsulfóxido.

Los intervalos característicos que se ven en el espectro son los siguientes*:

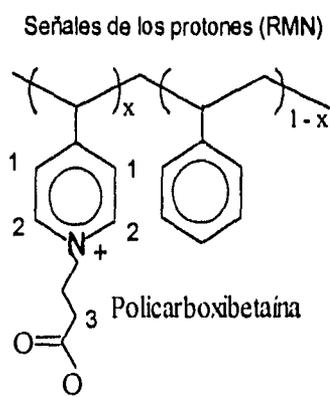
1) Las señales de los protones del anillo aromático piridínico ahora unidos a grupos carboxílicos se detectaron en 8.5 ppm, por lo que la integración que nos dio el equipo, integra para 4.

2) En 4.135 ppm se detectaron los H's α al N piridínico, cuyo valor del área, integra para dos.

*Ver apéndice.

3) En 4.847 ppm se detectaron los H's α al carbonilo, que de igual manera, su área integra para dos.

Señales de los Protones en la Carboxibetaina



Al hacer un análisis del espectro, se deduce que la concentración de piridina funcionalizada es equivalente a la de los hidrógenos alfa al nitrógeno piridínico y al carbonilo respectivamente..

Relación de áreas:

4 protones al anillo piridínico funcionalizado al área $A_1 = 1.00$

5 protones al anillo aromático estirénico al área $A_2 = 33.78$

2 protones del anillo aromático piridínico al área $A_3 = 33.78$

$$F_2 = 0.25A_1 / [A_2(0.5 - 0.2)]$$

$$F_2 = 0.25/[33.78(0.5 - 0.2)]$$

$$F_2 = 2.46\% \text{ en mol de 4VP}$$

De acuerdo a este resultado, la cantidad de vinilpiridina funcionalizada es muy baja. Esto puede deberse a errores experimentales, puesto que la butirolactona reacciona con el agua, factores como la humedad y la baja reactividad de este componente influyeron en el bajo rendimiento obtenido.

Por otro lado, el rendimiento en la síntesis de las policarboxibetaínas fue bajo; de las disoluciones al 4% en peso de copolímero que se hicieron reaccionar, se obtuvo aproximadamente el 65%, que precipitó en el medio. El método para llevar a cabo la funcionalización de los copolímeros fue propuesto, ya que no se encontró información en la literatura, además, puesto que no fue posible disolver el material, se dificultó establecer su estructura y caracterizarlo.

Establecemos que los copolímeros si se funcionalizaron, sin embargo, será necesario optimizar las síntesis de dichos materiales para obtenerlo en cantidades suficientes para utilizarlos como componentes en mezclas poliméricas.

5.7 Conclusiones.

En general, las síntesis que se llevaron a cabo de los copolímeros estudiados y discutidos previamente son relativamente fáciles y se llevaron a cabo con los métodos experimentales propuestos. De acuerdo a los datos que aporta el Análisis por Espectroscopía, las reacciones se completaron de manera satisfactoria. La síntesis por vía emulsión de copolímeros de S-4VP nos permite obtener productos con un contenido monomérico aceptable respecto al esperado.

El hecho de tener copolímeros de S-4VP al azar representa un gran número de ventajas, ya que los derivados carboxibetaínicos de estos materiales son compuestos en los cuales, los grupos zwitteriónicos se encuentran distribuidos a lo largo de toda la cadena de polímero, lo que confiere al material, propiedades compatibilizantes óptimas.

La metodología para obtener los derivados funcionalizados, hasta el momento, es viable a nivel laboratorio. Se está trabajando en optimizar la reacción para obtener rendimientos más altos y posteriormente efectuar el escalamiento del proceso. Se prevé efectuar mezclas con estos derivados funcionalizados mediante extrusión reactiva, se sabe hasta el momento que las carboxibetainas de mayor contenido ionomérico son los que han dado mejores resultados.

En general, los objetivos planteados se cumplieron satisfactoriamente.

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ALCANCES DEL TRABAJO REALIZADO

En general, los métodos experimentales son accesibles y sencillos, puesto que no requieren del uso de equipo sofisticado. En este trabajo se requirió de una búsqueda cuidadosa para poder separar y disolver los productos obtenidos y encontrar los disolventes apropiados, ya que se tuvieron problemas para disolver los copolímeros y en el caso de los derivados funcionalizados, no fue posible disolverlos.

Al hablar de reacciones de funcionalización, debemos tener en cuenta que este tipo de reacciones por naturaleza tienen consumos de energía y volúmenes de componentes importantes, en comparación con los que se manejan en síntesis orgánicas de materiales de peso molecular pequeño. Los problemas de impedimento estérico y baja solubilidad tienen efectos importantes, aunado a ello, las condiciones en que se llevan a cabo la síntesis influyen de forma determinante.

Debido a los bajos rendimientos obtenidos no fue posible probar el efecto de estos materiales en mezclas, como se tenía previsto originalmente en este trabajo. En este aspecto, se obtuvo una metodología de síntesis viable a nivel laboratorio y se seguirá trabajando en su escalamiento, para utilizarlos en mezclas por extrusión reactiva con polímeros como el Estireno-acrilonitrilo (SAN), Poliestireno, Nylon, entre otros, obteniendo materiales con propiedades reológicas, dinámicomecánicas y térmicas mejoradas.

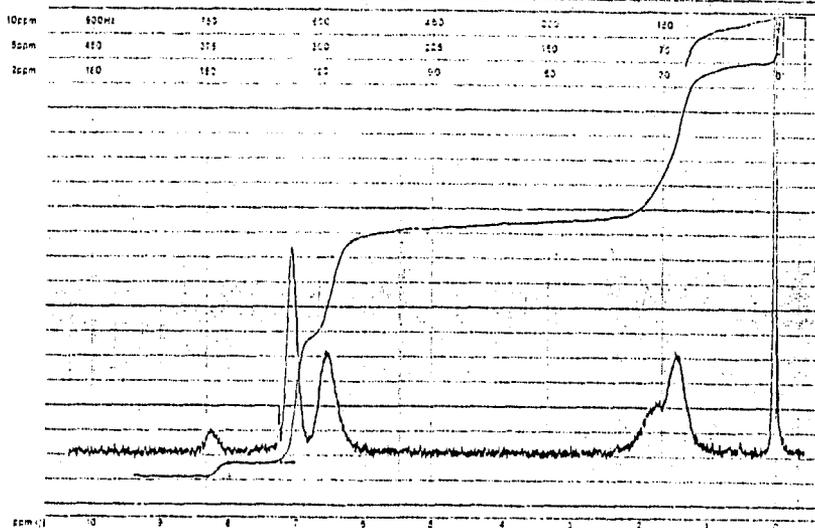
Puesto que se han obtenido aleaciones poliméricas utilizando este tipo de macromoléculas tensoactivas con buenos resultados, esto nos da la pauta para seguir investigando al respecto.

APÉNDICE

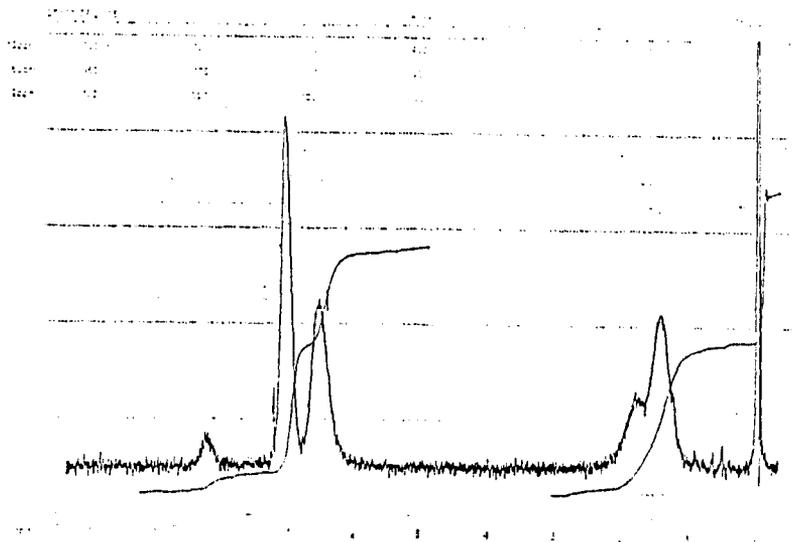
Copoliestireno-4-vinilpiridina

Resonancia Magnética Nuclear (RMN¹H).

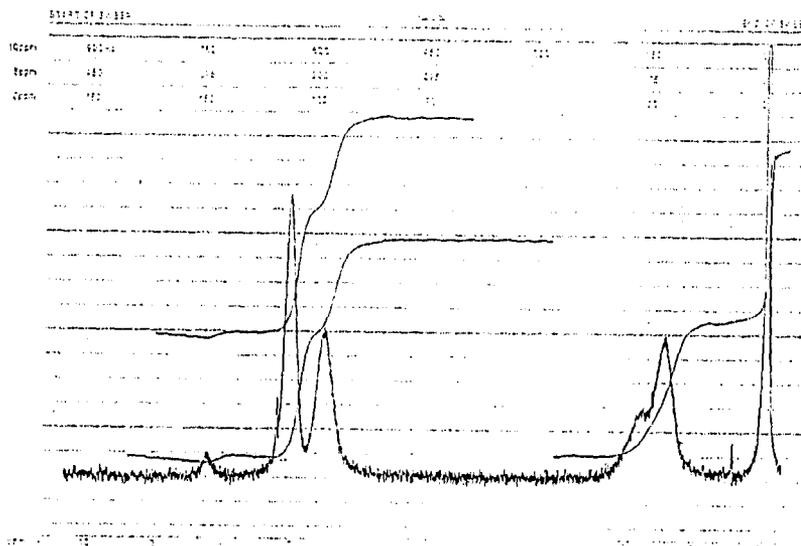
Disolvente: Cloroforno Deuterado: (CDCl₃).



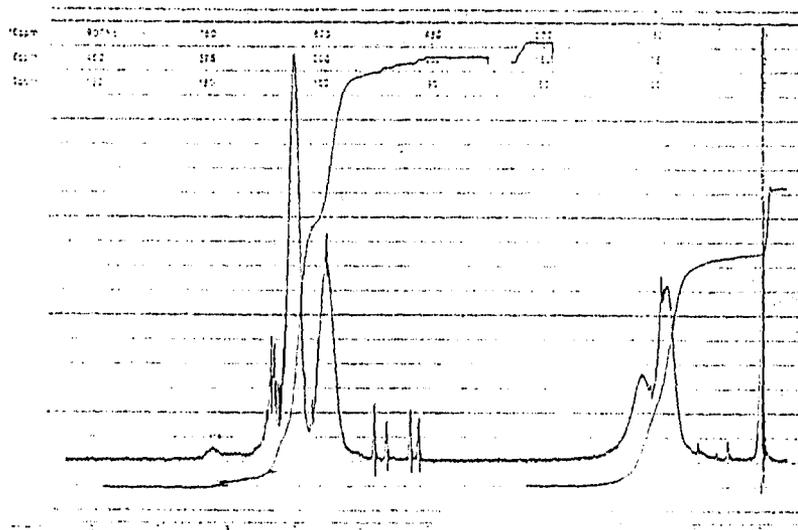
Espectro 1. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 12% en peso de 4-vinilpiridina.



Espectro 2. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 10% en peso de 4-vinilpiridina.



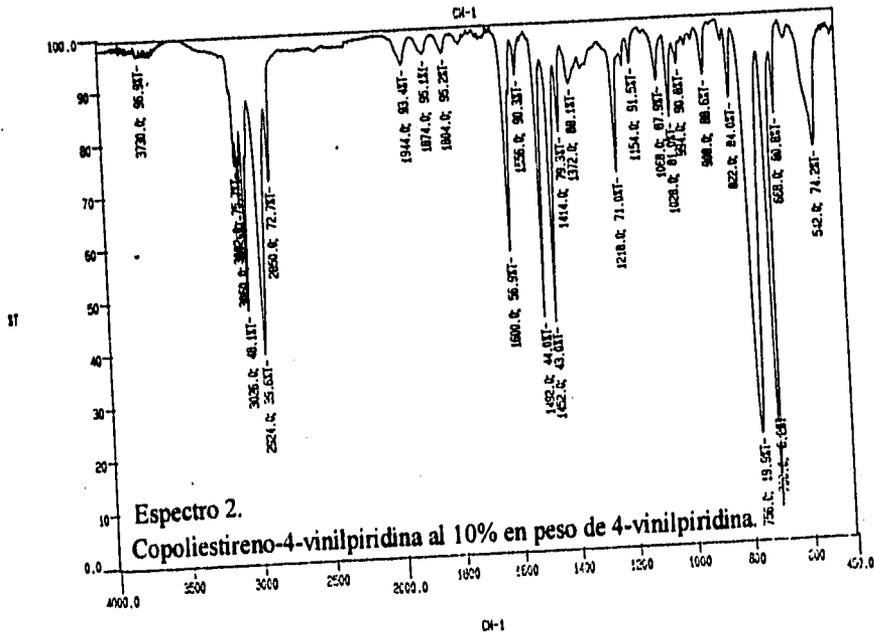
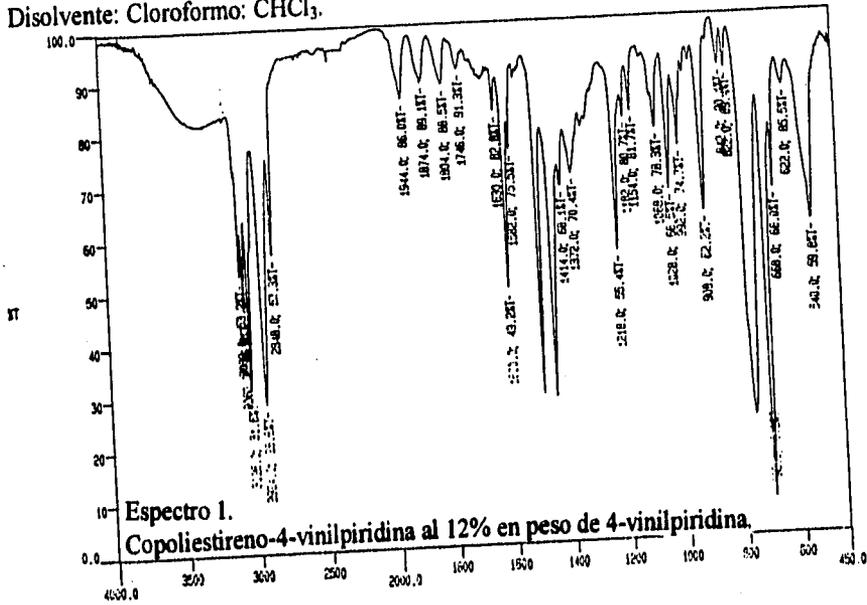
Espectro 3. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 8% en peso de 4-vinilpiridina.



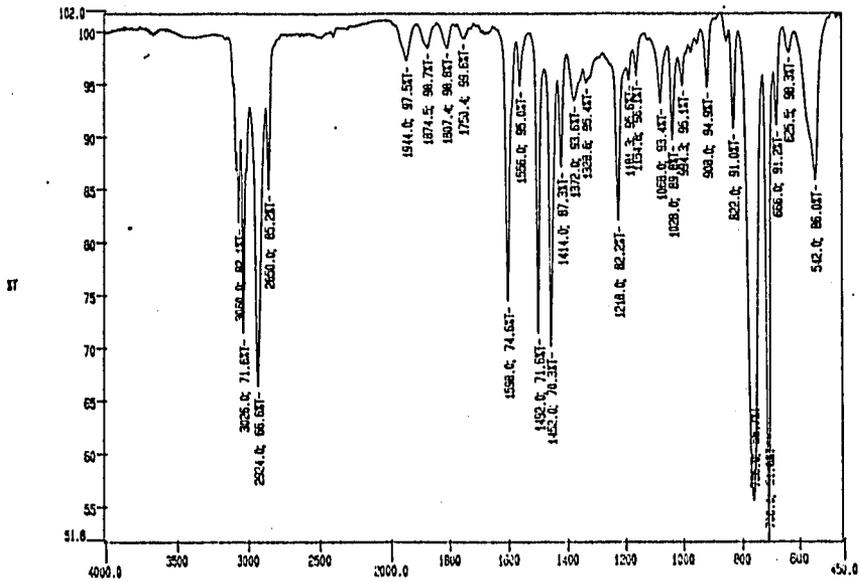
Espectro 4. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 4% en peso de 4-vinilpiridina.

Infrarrojo (FT-IR)

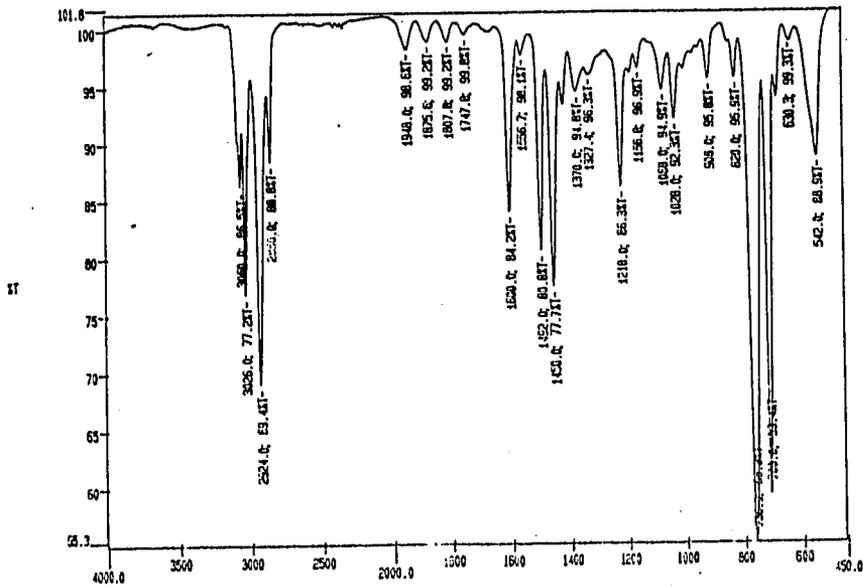
Disolvente: Cloroformo: CHCl₃.



ESTA FESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



Espectro 3. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 8% en peso de 4-vinilpiridina.



Espectro 4. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 4% en peso de 4-vinilpiridina.

Calorimetría. DSC

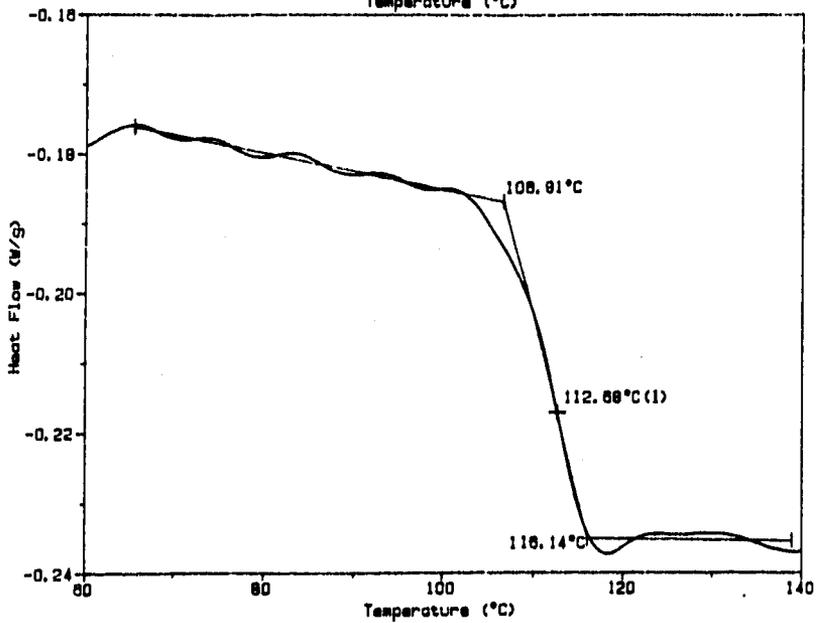
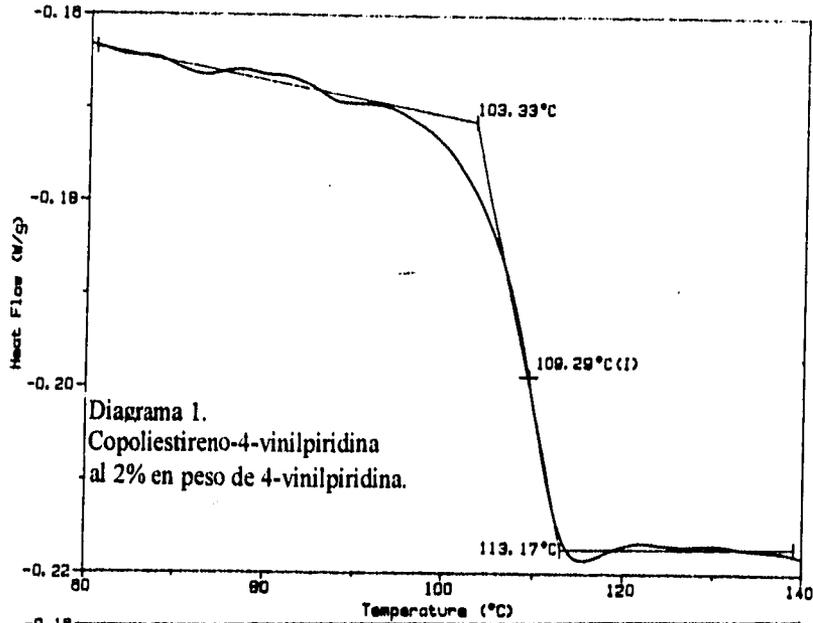


Diagrama 2. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 7% en peso de 4-vinilpiridina.

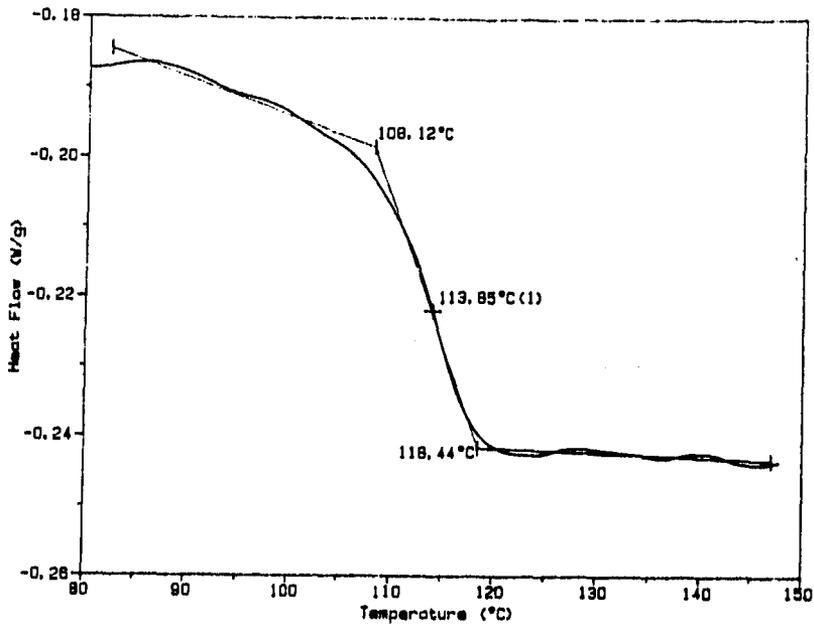


Diagrama 3. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 9% en peso de 4-vinilpiridina.

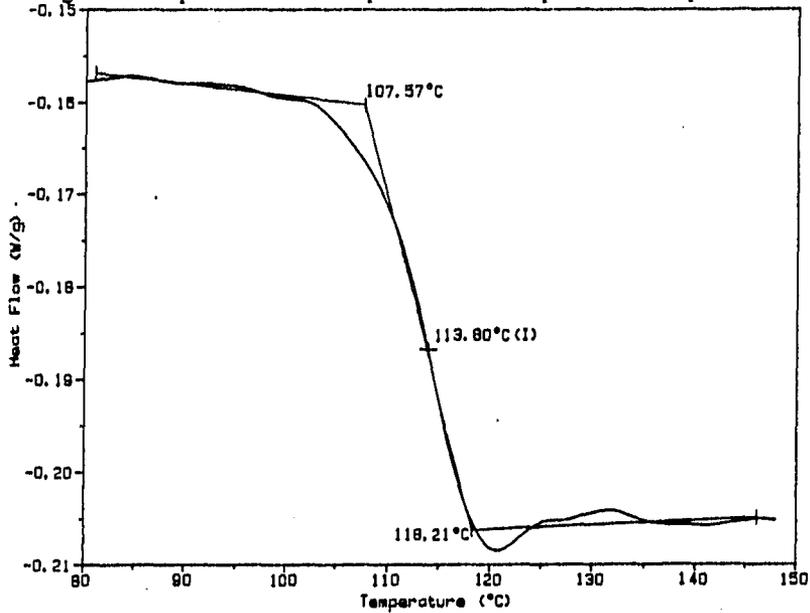
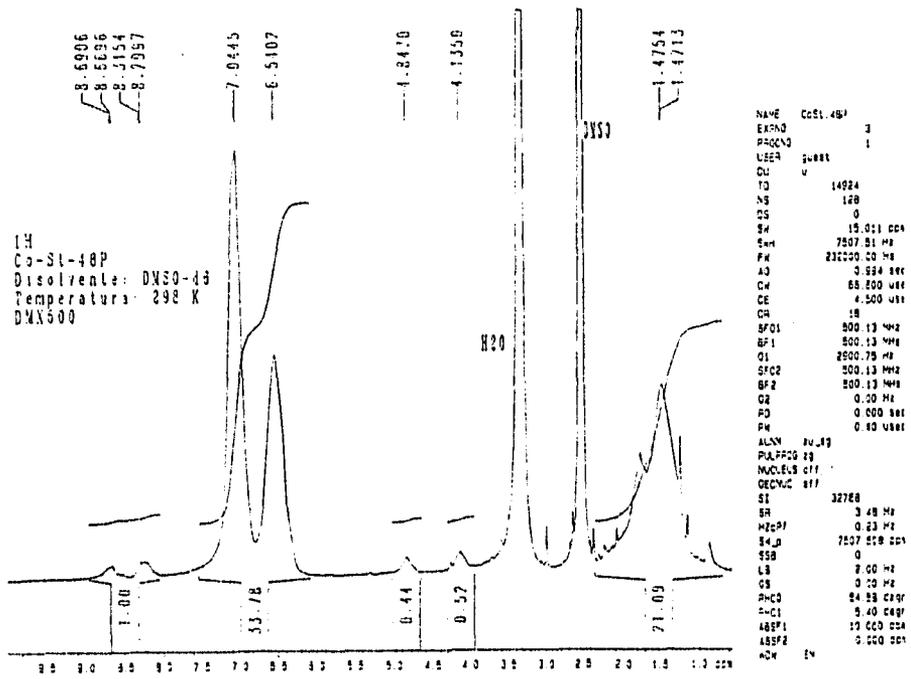


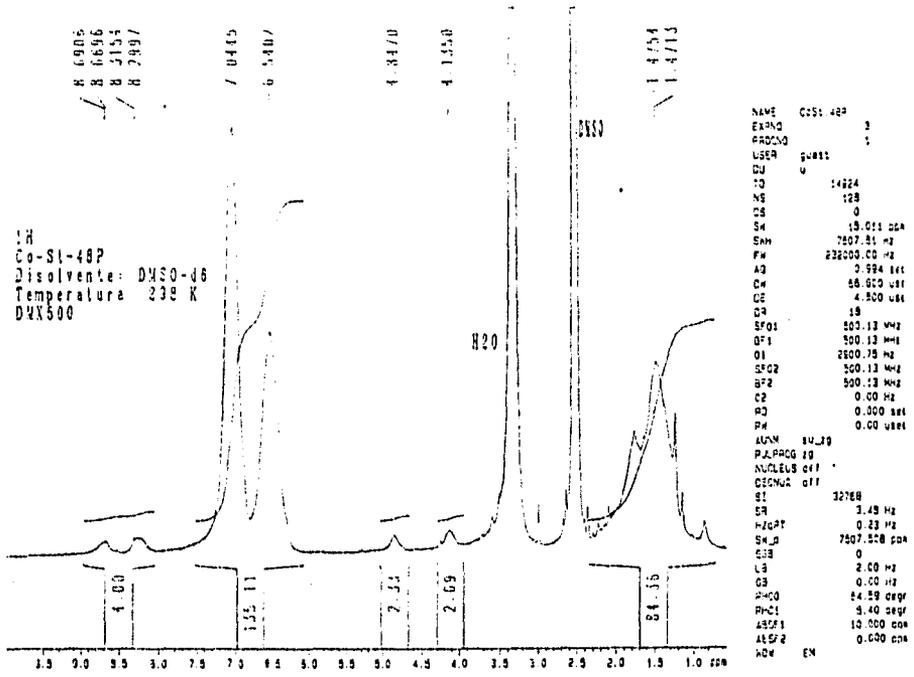
Diagrama 4. Copoliestireno-4-vinilpiridina al 11% en peso de 4-vinilpiridina.

Policarboxibetaina. RNM¹H
 Disolvente: Dimetilsulfóxido.



Espectro 1. Copolímero al 11% en peso de 4-vinilpiridina funcionalizado.

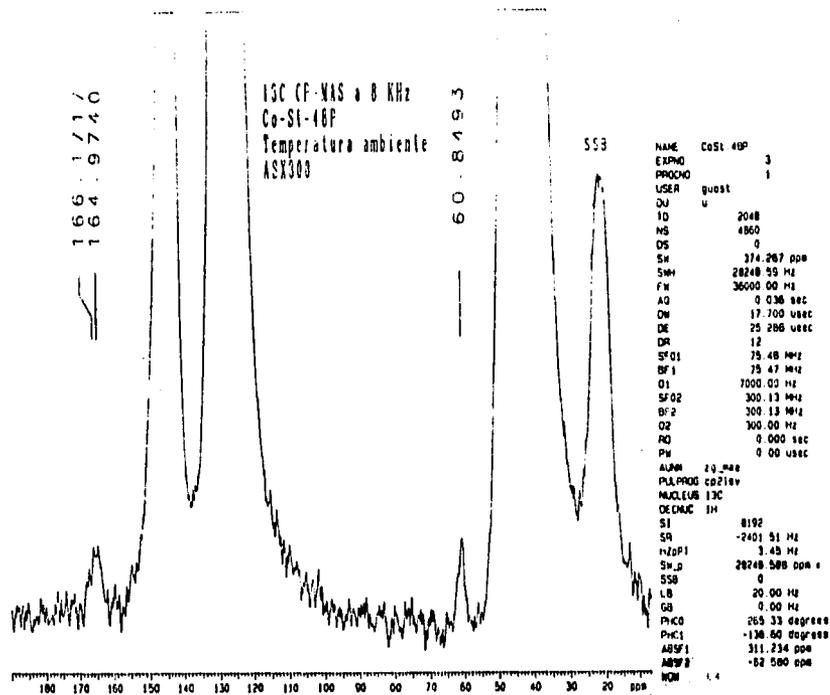
Policarboxibetaina. RNM¹H
 Disolvente: Dimetilsulfóxido.



Espectro 2. Polycarboxibetina obtenida a partir de S-4VP al 11% en peso de 4 VP.

Policarboxibetaína.

RMN C¹³



Espectro 1. Policarboxibetaína obtenida a partir de S-4VP al 11% en peso de 4 VP. Debido a que no se detectaron los Nitrógenos funcionalizados, se le dio al equipo mayor tiempo de barrido.

BIBLIOGRAFÍA

1. Miranda, Angel Basurto. La Evolución del Hombre. Edit. Herrero. (1967)
2. Hodge, P.; Sherrington D.C. "Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis". Wiley, London (1980).
3. Mathur N.K.; Narang, C.K.; William R.E. "Polymer as Aids in Organic Chemistry". Academic Press, New York, (1980).
4. Akelah, A.; Sherrington D.C. Polym. 24, 1369, (1983).
5. Hodge, P.; Sherrington D.C. "Synthesis and Separations using functional Polymers". Wiley, Chichester (West Sussex), New York, (1988).
6. Licea-Claverie, Ignacio A. "Síntesis y Caracterización del Reactivo Polimérico Poli(diisopropil-fosfinil)-Estireno. Memorias del VIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México. Univ. Guanajuato. Nov. 1995.
7. Odian, George. Principles of Polymer Polymerization. John Wiley & Sons. 2a edición (1981).
8. Rodríguez Ferdinand. Principios de Sistemas de Polímeros. Ed. Manual Moderno. (1984)
9. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and engineering. Polymer as Chemical Reagents. Vol. 12. Jhon Wiley & Sons. 2a Ed. USA. (1987).
10. Allock & Lampe. Contemporary Polymer Chemistry, Part I, chap. 9. (1984)
11. Collins, Edward A. Experiments in Polymer Science. John Wiley & Sons. USA (1973).
12. Palacios, J. Caracterización de Polímeros. Soc. Química de México. Méx. D.F. (1982).
13. Wittcoff, H.A. y Reuben, B.G. Industrial Organic Chemicals in Perspective. Part. I Raw Materials and Manufacture. John Wiley & Sons. USA, (1980).
14. Billmeyer. Textbook of Polymer Science. Mc Graw Hill. 2a. Ed. (1981).
15. Petit, A., M. T. Cung. Eur. Polymer J. 23 (7), 507-14, (1987).

16. Le Perche, Pierre et al. New Polymeric Phosphonato-, Phosphionato-Spectroscopy. *Makrol. Chem.* 187, 1097 - 1107 (1986).
17. Vasishta, R. y Srivastava, A.K. *Indian J. Chem. Sect. A.* 28A (8), 705-6, (1989).
18. Ohtsuka, Yasuji; Kawaguchi Haruma and Watanabe Shuchi. "Preparación and Characterization of Cationic Copolymer Latex. 1. *Polymer* 21, 1073-78. (1980)
19. Ohtsuka, Yasuji; Kawaguchi Haruma and Watanabe Shuchi. "Preparación and Characterization of Cationic Copolymer Latex. 2. *Polymer* 22, 659-62. (1981)
20. Sánchez Roa Fabiola. Funcionalización de Polímeros de Ingeniería. Tesis de Licenciatura Fac. Química, UNAM. (1993)
21. Lundberg, R.D. y Phillips, R.R. Solution Behavior of Sulfonate Ionomer Interpolymer Complexes. *J. Polym. Sci. Parte B. Polymer Physics.* 27, 245-60. (1989)
22. Yilmaz, Elvan y Zühal Küçükyavuz. "Compositional and Viscosimetric Analyses on Styrene-4-Vinylpyridine Copolymers". *Turkey Journal Chem.* 16, 181-88, (1992).
23. Cousin P. and Smith P. Synthesis and Characterization of Styrene-Base Microbeads Possessing Amine Functionality. *Journal Applied Polym.* 54, 1631-1641, (1994).
24. Norma ASTM D 446-89-9 Vol. 5:01, ASTM, U.S.A., (1993).
25. Solomons, W. T. *Organic Chemistry.* 5a. Ed. John Wiley & Sons. (1991)
- 26 Molineux, Philip. *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior.* Vol. 11. CRC Press Inc. USA, (1985).
27. *The Merck Index.* 3rd Ed. (1989).