



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

---

Síntesis de una poliamida aromática  
resistente a altas temperaturas

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
Q U Í M I C O  
P R E S E N T A

**PEDRO ABEN BAZÁN GÓMEZ**

México, D. F.

2006



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**



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: Dra. Rocío Pozas Horcasitas

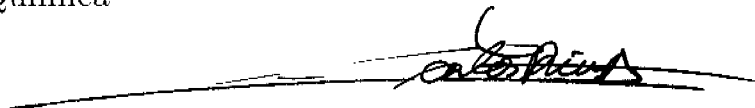
Vocal: Dr. Carlos A. Rius Alonso

Secretario: Q. Alejandrina Acosta Huerta

1<sup>er</sup> Suplente: Q. Ana Adela Sánchez Mendoza

2<sup>do</sup> Suplente: M. en C. Martha Menes Arzate

Laboratorio 204 del departamento de Química Orgánica de  
la división de estudios de posgrado, edificio B de la facultad  
de Química



Dr. Carlos Antonio Rius Alonso



Pedro Aben Bazán Gómez

.....

... pareció que me arrebataste la calma  
y no dejaste sendero para seguirte,  
sólo para darme una enseñanza.  
Mas nunca estuve solo pues tú me acompañabas.

Agradezco a todos aquellos que han contribuido a mi formación: mi Dios, mi familia, mis maestros, mis amigos, el personal de la FQ y conocidos.

Un profundo agradecimiento a la UNAM, a la Prepa no. 6, a la Facultad de Química, al Depto. de Orgánica por permitirme formar parte de ellos y a sus integrantes por apoyarme en todo momento.

Gracias a mi familia por su infinita paciencia. Gracias a la Mtra. Yolanda González, a la Mtra. Marisela Gutiérrez y especialmente al Dr. Carlos Rius por sus consejos y comentarios en tantas amenas charlas. Gracias a la Dra. Rocío Pozas, a la Mtra. Rosa Isela del Villar, a la Mtra. Guillermina Salazar, a la Mtra. Alejandrina Acosta, a la Sra. Josefina Betancourt, al Dr. Alain Queré, al Mtro. Pedro Villanueva y al Prof. Luis Pedraza. Gracias a Belén Ramírez, a Ivonne, a Gabriel, a Lalo, a Pablo Argott, a Amed Muñoz, a Ángel Contreras y muy especialmente a Ailcd Flores por su valiosa amistad.

Un agradecimiento a Claudia Luz Hernández, a Pilar Fernández, a Alejandro Zaragoza y muy especialmente a Nohemí Escamilla y fam. por sus consejos y enseñanzas. Gracias por todo el apoyo brindado de parte los químicos de mi generación y a mis amigos de la prepa con quienes compartí gratos momentos: Lupita y Ceci Quintanar, Andrea Ruiz, Marvin Vázquez, Liliana López, Paty Nava, Minerva Barrón, Karla Romero, Sarai Santos, Javier Ramírez; gracias a Manuel Cachú y a Roberto López por esa amistad de abolengo. A todos gracias.

.....

# Índice general

<b>1. Antecedentes</b>	<b>10</b>
1.1. Necesidad de materiales estables a altas temperaturas . . . . .	10
1.1.1. Protección de bienes inmuebles . . . . .	11
1.1.2. Protección de bienes muebles . . . . .	12
1.1.3. Protección personal . . . . .	12
1.2. Factores que determinan la resistencia de un material . . . . .	13
1.3. Procesos de combustión y desintegración. . . . .	14
1.4. Teorías del efecto retardante . . . . .	15
1.5. Fibras . . . . .	15
1.5.1. Conceptos básicos acerca de las fibras . . . . .	16
1.5.2. Resistencia a la flama . . . . .	17
1.5.3. Fibras Convencionales . . . . .	17
1.5.4. Fibras Especializadas . . . . .	20
1.6. Pinturas cubrientes . . . . .	24
1.6.1. Composición . . . . .	24
1.6.2. Lámparas de radiación UV . . . . .	27
1.6.3. Ventajas y desventajas . . . . .	27
1.7. Nomex y Kevlar . . . . .	28
1.7.1. Procesos de polimerización . . . . .	29
1.7.2. Fabricación de NOMEX y KEVLAR . . . . .	31
<b>2. Método</b>	<b>32</b>
2.1. Justificación y Objetivos del trabajo . . . . .	32
2.2. Material . . . . .	33
2.3. Procedimientos de síntesis . . . . .	34
2.4. Métodos de polimerización . . . . .	39
2.4.1. Con radiación ultravioleta . . . . .	39
2.4.2. Térmica . . . . .	39
2.4.3. En disolución . . . . .	40

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	5
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
3.1. Espectroscopía de IR y <sup>1</sup> H RMN de intermediarios . . . . .	41
3.2. Espectroscopía IR y <sup>1</sup> H RMN del monómero . . . . .	47
3.3. Polimerizaciones . . . . .	49
3.4. Termogravimetría . . . . .	51
3.5. Espectrometría de masas . . . . .	52
<b>4. Conclusiones</b>	<b>56</b>
<b>I Apéndice A</b>	<b>58</b>
4.0.1. Síntesis de 4-(1-hidroxietil)anilina . . . . .	59
4.0.2. Síntesis de 4-vinilanilina . . . . .	59
4.0.3. Síntesis de cloruro de tereftaloilo . . . . .	59
4.0.4. Síntesis de N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxi- amida . . . . .	60
<b>II Apéndice B</b>	<b>61</b>

# Índice de figuras

1.1. <i>Wattle and daub</i> . . . . .	11
1.2. Diagrama de fabricación del nylon 6,6 . . . . .	18
1.3. Diagrama de producción de Kevlar-49 . . . . .	31
2.1. Esquema de reacción para obtener 4-vinilanilina . . . . .	35
2.2. Esquema de reacción para obtener cloruro de tereftaloilo . . . . .	36
2.3. Esquema de reacción para obtener el monómero . . . . .	39
2.4. Estructura propuesta para el polímero sintetizado . . . . .	40
3.1. Protección del grupo amino . . . . .	41
3.2. Tipos de protones de la acetanilida . . . . .	42
3.3. Acilación de la acetanilida . . . . .	43
3.4. Desprotección de la 4-acetamidoacetofenona . . . . .	44
3.5. 4-acetamidoacetofenona . . . . .	45
3.6. 4-aminoacetofenona . . . . .	45
3.7. Reducción de la 4-aminoacetofenona . . . . .	45
3.8. 4-(1-hidroxietil)anilina . . . . .	45
3.9. 4-vinilanilina . . . . .	45
3.10. Reacción de eliminación en la 4-(1-hidroxietil)anilina . . . . .	46
3.11. Tipos de protones en el monómero . . . . .	48
3.12. Relación de $m/z$ , 4-vinilanilina . . . . .	53
3.13. Relación de $m/z$ , ac. tereftálico . . . . .	54
3.14. Relación de $m/z$ , monómero . . . . .	55
3.15. Relación de $m/z$ , del polímero . . . . .	55
4.1. IR de acetanilida . . . . .	62
4.2. $^1\text{H}$ RMN de la acetanilida . . . . .	63
4.3. $^1\text{H}$ RMN de la 4-acetamidoacetofenona . . . . .	64
4.4. IR de 4-aminoacetofenona . . . . .	65
4.5. IR reportado de la 4-aminoacetofenona . . . . .	66

4.6. $^1\text{H}$ RMN de la 4-aminoacetofenona . . . . .	67
4.7. IR de 4-(1-hidroxietil)anilina . . . . .	68
4.8. $^1\text{H}$ RMN de la 4-(1-hidroxietil)anilina . . . . .	69
4.9. IR de la 4-vinilanilina . . . . .	70
4.10. $^1\text{H}$ RMN de la 4-vinilanilina . . . . .	71
4.11. IR reportado de $\text{Ph}_3\text{P}$ y $\text{Ph}_3\text{PO}$ . . . . .	72
4.12. IR de la trifenilfosfina . . . . .	73
4.13. IR del óxido de trifenilfosfina . . . . .	74
4.14. IR del ácido tereftálico . . . . .	75
4.15. IR del cloruro de tereftaloilo . . . . .	76
4.16. $^1\text{H}$ RMN del ac. tereftálico . . . . .	77
4.17. $^1\text{H}$ RMN del cloruro de tereftaloilo . . . . .	78
4.18. IR del monómero . . . . .	79
4.19. $^1\text{H}$ RMN del monómero . . . . .	80
4.20. IR, polimerización UV . . . . .	81
4.21. IR, polimerización térmica . . . . .	82
4.22. IR, polimerización en disolución 1 . . . . .	83
4.23. IR, polimerización en disolución 2 . . . . .	84
4.24. $^1\text{H}$ RMN del polímero 2 . . . . .	85
4.25. Curvas de TGA fibra 2 . . . . .	86
4.26. Curvas de TGA fibra 8 . . . . .	87
4.27. Curvas de TGA fibra 9 . . . . .	88
4.28. Curvas de TGA fibra 10 . . . . .	89
4.29. Curvas de TGA en aire del polímero . . . . .	90
4.30. Curvas de TGA en $\text{N}_2$ del polímero . . . . .	91
4.31. Matriz de FAB . . . . .	92
4.32. FAB de 4-vinilanilina . . . . .	93
4.33. FAB de monómero . . . . .	94
4.34. Condiciones ESI-MS: moléculas pequeñas . . . . .	95
4.35. Condiciones ESI-MS: monómero y polímero . . . . .	96
4.36. ESI-MS de 4-vinilanilina . . . . .	97
4.37. ESI-MS del ácido tereftálico . . . . .	98
4.38. ESI-MS del monómero 1 . . . . .	99
4.39. ESI-MS del monómero 2 . . . . .	100
4.40. ESI-MS del polímero 1 . . . . .	101
4.41. ESI-MS del polímero 2 . . . . .	102
4.42. ESI-MS del polímero 2 . . . . .	103



# Índice de tablas

1.1. Propiedades físicas del nylon 6 y 6,6 en filamento continuo. . .	19
1.2. Variación de las propiedades de monómeros según sus enlaces. . .	25
1.3. Diferentes tipos de poliamidas. . . . .	29
1.4. Diferentes tipos de Kevlar. . . . .	29
3.1. Relación de muestras de fibras comerciales. . . . .	51

# Introducción

El trabajo a desarrollar se centra en la síntesis de una poliamida aromática resistente a altas temperaturas similar al kevlar, una de las primeras poliamidas desarrolladas por Du'Pont en los años 60's. El desarrollo de fibras resistentes a altas temperaturas es una contribución más de la ciencia a la sociedad en el ámbito de prevención y control de incendios. Mediante el desarrollo de materiales resistentes a altas temperaturas es posible utilizar con mayor seguridad una gran cantidad de equipos industriales, así como el brindar más seguridad a los lugares donde vivimos o trabajamos.

La ruta de síntesis para obtener la poli-(N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida) a partir de anilina y ácido tereftálico involucra la obtención de varios intermediarios entre los que se encuentran la acetanilida, la 4-acetoacetilida, la 4-aminoacetofenona, la 4-(1-hidroxietil)anilina, el óxido de trifenilfosfina y el cloruro de tereftaloilo.

Los métodos de síntesis de cada uno de los compuestos utilizados ya se han reportado con anterioridad y se realizaron con ligeras modificaciones según conviniera. Su caracterización se realizó mediante la determinación de puntos de fusión, la obtención de su espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón; en el caso del monómero y del polímero se utilizaron además el *FAB* y el electrospray acoplado a espectrometría de masas (*ESI-MS*). Para determinar el comportamiento térmico de la poliamida sintetizada se compararon sus curvas obtenidas por termogravimetría con algunas obtenidas de fibras comerciales.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Necesidad de materiales estables a altas temperaturas

Gracias al fuego la humanidad ha podido desarrollar tecnología para mejorar su nivel de vida: la cocción de los alimentos, la panadería, la metalurgia y el vidriado por ejemplo; pero cuando la tecnología se implementa sin un estudio de impacto o cuando surgen imprevistos pueden ocurrir catástrofes.

Entre los desastres más frecuentes ocurridos en asentamientos humanos se encuentran los incendios; un caso de especial interés es el ocurrido en 1666 en Inglaterra que arrasó 400 acres<sup>1</sup> de la ciudad de Londres. La disposición de las casas en la ciudad era muy compacta; las calles eran angostas y las casas se construían sin dejar espacio entre una y otra. Estas casas se fabricaban con una técnica llamada en inglés *wattle and daub* (Fig. 1.1); esta técnica consiste en un entramado de tablas y tablones rellenos de brea, algunas resinas aglutinantes, paja compacta, sebo, lodo, algunas arcillas y otros tipos de madera; este método brinda excelente protección contra las lluvias sin embargo, todos estos materiales son bastante flamables. Además, por necesidad, cada casa contaba por lo menos una vela que proveía de luz, calor y de chispas necesarias para generar un incendio. Oficialmente, el incendio duró cuatro días y medio y actualmente es considerado uno de los desastres más devastadores que ha registrado ese país. La falta de previsión generó las condiciones propicias para un incendio.

En ocasión de catástrofes como esas, el hombre se ha dedicado a la búsqueda de formas para prevenir incendios. En ese sentido el desarrollo de

---

<sup>1</sup> 1 acre = 4840 yd<sup>2</sup>  $\approx$  4046.85 m<sup>2</sup>



Figura 1.1: Fragmento de una pared hecha con la técnica *Wattle and daub*

materiales resistentes a altas temperaturas es una de las líneas de investigación más importantes en muchos países, especialmente los más industrializados como Japón donde la densidad poblacional es muy alta y el más ligero incendio puede causar la muerte de miles de personas. Por otro lado, las empresas transportadoras de petróleo u otros combustibles en buques requieren de sistemas muy eficientes tanto para prevenir incendios como para sofocarlos rápidamente ya que las pérdidas serían cuantiosas si llegase a ocurrir un incendio incontrolable dentro de ellos; sin contar el impacto ambiental.

Los materiales resistentes a altas temperaturas ayudan a proteger bienes muebles, inmuebles y personal contra un incendio.

### 1.1.1. Protección de bienes inmuebles

La protección contra incendios en bienes inmuebles se enfoca en los materiales con que éstos se construyen y recubren. Los sitios de principal interés son aquellos donde se extraen, procesan y almacenan materiales flamables; por citar algunos están los pozos petroleros, refinerías, fábricas, laboratorios y bodegas.

Aunque actualmente se cuenta con materiales capaces de resistir la flama en diversos grados son insuficientes debido a que las condiciones de operación de cada sitio varían. Por ejemplo si las superficies por proteger están sujetas a factores climáticos como la erosión, la luz solar o la humedad y se aplica un recibimiento de uso general, éste se desgastarían rápidamente aumentando el costo de mantenimiento. Los recubrimientos adecuados suelen ser costosos a corto plazo por lo que no se contemplan en los proyectos de construcción; por ello es necesario desarrollar materiales que satisfagan las necesidades de cada sitio tanto tecnológicas, climáticas como económicas.

Sin embargo, no sólo los inmuebles industriales son amenazados por los incendios también los destinados a la recreación y a la vivienda. Son por todos conocidos los incendios en discotecas [1], centros comerciales [2], edificios públicos [3], talleres artesanales y casas habitación.

Citando algunos incendios ocurridos en México tenemos las explosiones de San Juanico, Ixhuatepec Edo. Mex. (19-sept-1984), los ductos de combustible en Guadalajara Jal, (25-mar-1983 y 22-abr-1992) y los accidentes con los ductos de PEMEX en Veracruz (12-ene-2005).

### 1.1.2. Protección de bienes muebles

Para que ocurra un incendio se requieren tres componentes: el combustible, el comburente y la chispa o fuente de ignición. Dentro de cualquier inmueble ya sea una oficina, una casa habitación, un laboratorio o algún medio de transporte existen diversos materiales combustibles: muebles, forros, tapices, manteles entre otros; el oxígeno o comburente representa aproximadamente el 21 % de aire; pero el último requisito, la fuente de ignición, es circunstancial: los dispositivos emisores de chispas no lo hacen continuamente ni de manera aleatoria. Cuando se genera una chispa de magnitud considerable es posible evitar un incendio si el primer material expuesto a esta chispa no se quema o propaga la flama [4]; por ejemplo, un tapiz o un forro resistente a altas temperaturas no arderá o generará un incendio en caso de que interactúe con alguna chispa.

### 1.1.3. Protección personal

Si se utiliza el fuego como una herramienta de trabajo, el personal requiere de vestimenta adecuada. En la industria es común encontrar equipos en los que el operador se somete a un ambiente de temperaturas elevadas extremas y si bien, la automatización del proceso es una opción más segura, muchas industrias no cuentan con recursos económicos suficientes para ello. Una vestimenta que proteja adecuadamente al operador le permitirá realizar sus actividades con mayor seguridad.

En la cocina o en laboratorios de enseñanza media y superior es común el sufrir quemaduras en la piel por no tener instrumentos adecuados y variados para manejar materiales calientes. Gracias al desarrollo de materiales resistentes a altas temperaturas se pueden fabricar guantes, trajes completos o sujetadores que no se queman tan fácilmente y permiten manipular objetos calientes evitando lesiones por quemaduras.

Por otro lado, cuando ocurre un incendio en zonas habitacionales o industriales que se requiere apagar, la labor de control del fuego y rescate de sobrevivientes por parte de los bomberos se hace más peligrosa si no se cuenta con protección personal adecuada, en especial la vestimenta. En cualquiera de los tres casos el uso chaquetas, pantalones, guantes, sujeta-

dores y mantas de protección confeccionadas con fibras resistentes a altas temperaturas se vuelve indispensable.

Las primeras investigaciones sobre cómo hacer resistentes a la flama ciertos materiales se desarrollaron para la guerra como medida preventiva contra incendios provocados en torres, trincheras y edificios. Estas construcciones se fabricaban con madera por varias razones: era lo más fácil de obtener, su resistencia a la intemperie es buena, además la celulosa como tal no tiene una presión de vapor apreciable por lo que no alcanza su temperatura de ignición fácilmente.

Después de la Segunda Guerra Mundial, las investigaciones en materiales resistentes a altas temperaturas se multiplicaron y además se hicieron accesibles a la población civil para diversas actividades. Actualmente es posible obtener materiales que satisfacen muchas necesidades de protección contra el fuego aunque no siempre de manera eficiente y duradera.

## 1.2. Factores que determinan la resistencia de un material

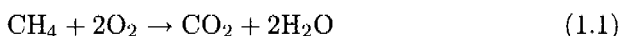
Así como se desarrollan materiales con muy diversas características a fin de satisfacer alguna necesidad, cada uno reacciona de forma diferente cuando se somete a la acción del calor. Hay varios factores que influyen en la elección o fabricación de un material de nuestro interés, entre ellos se encuentran los siguientes [4]:

- La facilidad de ignición o temperatura a la cual un material se inflama.
- La velocidad con que una flama se dispersa sobre la superficie del material.
- La facilidad de penetración del fuego en ese material.
- La cantidad de energía en forma de calor y su tasa de transferencia al medio ambiente.
- La capacidad de autoextinción del material.
- La generación de humo debido a la descomposición del material y la rapidez con que lo genera, además de la composición del humo durante las etapas de un incendio.

- La generación de gases tóxicos; qué cantidad de gases tóxicos puede generar un material, a qué velocidad los genera y qué composición tienen durante las etapas de un incendio.

### 1.3. Procesos de combustión y desintegración.

Para que ocurra un incendio necesitan estar presentes tres componentes: el combustible, el comburente y la chispa. El combustible es aquella sustancia que se oxida fácilmente en presencia de oxígeno, el comburente es el oxígeno y la chispa es la cantidad de energía suficiente para traspasar la barrera energética de reacción. La reacción general de combustión de un compuesto hidrocarbonado, presente en muchas estructuras orgánicas se expresa de la siguiente manera:



La celulosa contiene grupos funcionales oxidados: los grupos alcohol y ácido carboxílico ( $-\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{C}=\text{O}$ ) son los responsables de brindarle cierta resistencia al fuego. Sin embargo si ésta se expone a temperaturas elevadas, descompone exotérmicamente en compuestos flamables hasta su completa desintegración, la cual se lleva a cabo en dos fases:

1. La primera fase llamada descomposición térmica genera productos gaseosos, líquidos y sólidos que son flamables; los gases provocan la ignición de líquidos y de sólidos similares al chapopote, generando más compuestos volátiles flamables. Los productos finales son residuos carbonizados que ya no se quemán fácilmente.
2. La segunda fase ocurre después de que la flama se ha extinguido cuando el material carbonizado se empieza a oxidar hasta que el ollín se termina de consumir. Este ollín es esencialmente carbón y su oxidación se le conoce como combustión lenta. Los compuestos que contienen fósforo son efectivos inhibiendo la oxidación del ollín debido a que favorecen la formación de CO en vez de  $\text{CO}_2$ . La oxidación del CO no es suficientemente exotérmica para mantener la combustión del ollín.

En cualquier otro material en el que existan estructuras hidrocarbonadas los procesos de descomposición ocurrirán por vías similares.

## 1.4. Teorías del efecto retardante

Para explicar cómo actúa un agente retardante en un material se han desarrollado varias teorías [5]. A continuación se explican cuatro de ellas de manera breve.

**Teoría de cobertura** en 1821, Gay Lussac sugirió que la resistencia al fuego por parte de un material se debía a la formación de una capa del mismo material fundido en la superficie expuesta que impide el paso de oxígeno necesario para oxidación y propagación de la flama a capas más internas.

**Teoría de gas** durante un incendio, los agentes retardantes de flama absorben energía del medio ambiente produciendo gases que no se queman a esa temperatura y que diluyen los gases flamables producidos por la descomposición del material hasta una concentración debajo de la necesaria para autoincendiarse.

**Teoría térmica** el calor desprendido de una fuente es disipado por un cambio endotérmico en el agente retardante presente en el material. Si la tasa de absorción es grande y el agente retardante se encuentra en cantidades suficientes, la fibra nunca alcanzará la temperatura de combustión y por tanto no se quemará.

**Teoría química** los ácidos y bases fuertes, óxidos metálicos y agentes oxidantes tienden a degradar la celulosa y algunas fibras, especialmente bajo la influencia del calor, sin embargo, a ciertas concentraciones imparten resistencia a la flama pues actúan como agentes deshidratantes: la combustión de la celulosa por ejemplo, producirá carbón y agua en vez de  $\text{CO}_2$  y agua.

Como se explica más adelante, las investigaciones acerca de materiales retardantes se enfocan a tres líneas de investigación principalmente.

## 1.5. Fibras

Ya que la mayoría de los muebles y tapices se fabrican con telas hechas a base de fibras, éstas constituyen la mayor parte del combustible disponible cuando ocurre un incendio. Si dichas fibras son capaces de resistir a la flama o mejor aun, si son a prueba de flamas las posibilidades de que ocurra un incendio disminuyen considerablemente. Es entonces que las fibras son el objeto principal de la investigación acerca de resistencia a la flama. Los



primeros trabajos acerca de fibras resistentes a altas temperaturas son de Sabattini(1638), Obadiah Wyld [6], Gay-Lussac [7] y de Perkin [8].

Una fibra es un cuerpo con estructura molecular de carácter unidimensional [9], que en la industria textil se utiliza como materia prima para la confección de diversos productos.

En una fibra la gran cohesión molecular las hace mejores que los plásticos para la fabricación de textiles; sin embargo, con muchos polímeros se pueden fabricar hilos que se pueden tejer a manera de fibras pudiendo fabricar textiles. Comercialmente hay diferentes presentaciones para una misma fibra sintética: se puede hacer estopa, pulpa, mono y multifilamento; además se los puede procesar en cuatro diferentes maneras: en hilo, tejido circular, telas tejidas y telas no tejidas para obtener textiles con propiedades diferentes.

### 1.5.1. Conceptos básicos acerca de las fibras

Inicialmente se pueden clasificar las fibras en naturales y sintéticas; las fibras naturales abarcan a las de origen vegetal, animal y mineral; las sintéticas comprenden a todas aquellas que se obtuvieron mediante síntesis química. Por otro lado, considerando sus propiedades y aplicaciones se clasifican también en convencionales y especializadas. Las primeras abarcan gran parte de las fibras naturales y algunas sintéticas, mientras que las especializadas abarcan a las que generalmente se obtienen por procesos químicos o tratamientos en fibras convencionales a partir de una gran gama de reactivos y lo más importante, son desarrolladas bajo diseño a manera que satisfagan una necesidad en particular.

Para referirse a alguna fibra convencional generalmente con mencionar el nombre común es suficiente y la proporción de fibras cuando son mezclas. Sin embargo en una fibra sintética se especifica la familia química a la que pertenece, el nombre genérico y las denominaciones comerciales de que se trate.

En una fibra prediseñada o especializada resistente a altas temperaturas se busca desarrollar un sistema polimérico con grupos funcionales oxidados, enlaces tipo éter o éster entre los monómeros o con cadenas laterales a fin de que las reacciones de oxidación rápida sean las menos posibles. Además buscan las relaciones H/C bajas y la presencia de compuestos que absorban grandes cantidades de energía que impidan la ruptura de enlaces atómicos en la estructura de la fibra, y por consiguiente su descomposición, tener puntos de fusión altos, suficiente resistencia y elasticidad, capacidad de ser teñidas y una hidrofiliidad moderada.

Por ejemplo, hay ciertas características en una fibra que definen su resis-

tencia a la acción de la flama, entre ellas se encuentran la facilidad de combustión, su peso, su forma de fabricación, la eficiencia del agente retardante que pudiere contener, el medio ambiente y las condiciones de lavado [11].

### 1.5.2. Resistencia a la flama

Entre los métodos más comunes para obtener resistencia a la flama se encuentra la adición de elementos retardantes de flama a un sistema polimérico flamable de tipo natural o sintético, la mezcla de fibras con diferentes propiedades o el recubrimiento de fibras con diversos materiales. La mayoría de los métodos que imparten resistencia a la flama en fibras se basan en tres modelos:

**Fibras a prueba de fuego** no se queman ni arden aun con la fuente de ignición presente, tienen una amplia temperatura de operación y el intervalo de tiempo que resisten la acción del calor también es amplio.

**Fibras resistentes a temperaturas elevadas** son aquellas fibras sintéticas que tienen un intervalo de operación entre 300°C y 600°C [12] en la que dejan de quemarse o de arder si se retira la fuente de ignición.

**Fibras con efecto retardante** son aquellas que requieren una concentración de más de 25 % de oxígeno en la atmósfera para quemarse. Esta concentración se reporta mediante el índice limitante de oxígeno, *ILO* que es la cantidad de oxígeno presente en el ambiente necesaria para que una fibra arda.

Regularmente la parte más difícil es alcanzar el nivel de seguridad óptimo sin que el polímero pierda sus propiedades. Para tener una buena resistencia al fuego se requiere entre un 10 y un 20 % p/p del agente retardante en el material; sin embargo esto ocasiona cambios considerables en las propiedades del polímero por lo que es un compromiso entre seguridad y funcionalidad [13].

### 1.5.3. Fibras Convencionales

Entre las fibras convencionales más utilizadas en la elaboración de textiles se encuentran el algodón, la lana, el nylon y el poliéster. Es de especial interés el nylon, que al ser una de las fibras más comercializadas y versátiles se le han encontrado diversas aplicaciones.

Los primeros trabajos acerca de poliamidas lo desarrolló el Dr. Wallace H. Carothers cuando trabajaba para E. I. Du'Pont de Nemours & Co.

(Inc.), entre ellos destaca la invención del nylon 6,6 en 1935 a partir de ácido adípico y hexametildiamina. El nombre de nylon es genérico, no tiene significado alguno y comprende a aquellas poliamidas que tienen propiedades que les permiten formar fibras, películas o plásticos; que tienen enlaces  $-CO-NH-$  [16]

Por otro lado, en 1938, en Alemania Paul Schlack de I. G. Farben desarrolló el nylon 6 a partir de  $\epsilon$ -caprolactama. Aun con las incursiones de otras compañías en la fabricación de nylon, Du'Pont tuvo que conceder licencias a otras compañías para satisfacer la demanda de nylon.

**Fabricación del nylon**

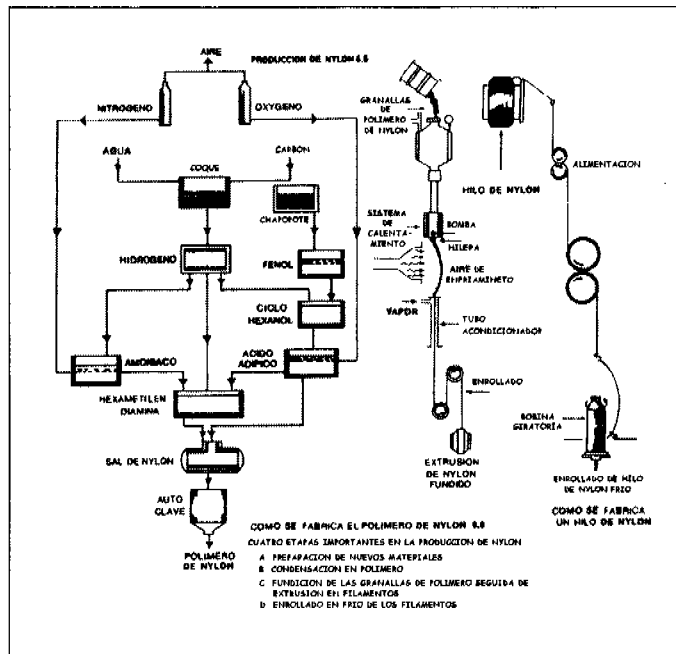


Figura 1.2: Diagrama de fabricación del nylon 6,6 de Celanese Fibers Marketing Co.

En el proceso general de fabricación del nylon 6,6 [13] [10] (Fig 1.2) éste se obtiene mezclando ácido adípico y hexametildiamina formando sales que se solubilizan en agua y se obtiene una disolución concentrada. A esta disolución se le adiciona metanol a ebullición y se transporta a un autoclave donde la materia prima reacciona formando el polímero. Se adicionan trazas

de ácido acético para mantener el peso molecular entre 9 000 y 15 000  $\frac{g}{mol}$ . El contenedor es sellado y la temperatura se eleva a 220°C, alcanzando así una presión de 250  $\frac{lb}{pulg^2}$ . Después de una o dos horas se eleva la temperatura 50°C manteniendo la presión constante. Para obtener el polímero, la presión se disminuye hasta equilibrarse con la atmosférica y el polímero se extruye en atmósfera inerte en forma de listones hacia una hiladora donde solidifican. Se enfrían con rocío de agua fría y se llevan a un molino. Aquí se forman filamentos duros de nylon color blanquecino. Algunas de las propiedades del nylon se muestran en la tabla 1.1 <sup>2</sup> [90]

Tabla 1.1: Propiedades físicas del nylon 6 y 6,6 en filamento continuo.

Propiedad	Tenacidad normal	Alta tenacidad
tenacidad, [N/tex]	0.40–0.60	0.75–0.84
mojado	0.36–0.51	0.64–0.70
loop	0.40–0.49	0.57–0.69
nudo	0.35–0.42	0.52–0.72
fuerza tensil [MPa]	580–635	885–952
elongación al corte [%]		
acondicionado	23–43	12–17
mojado	28–41	14–21
módulo tensil condicionado, [N/tex]	2.2–3.1	2.9–4.1
dureza promedio, [N/tex]	0.07–0.14	0.06–0.14

### Modificaciones en fibras convencionales

Los primeros intentos por impartir resistencia a la flama fueron sobre fibras convencionales, éstas al ser flamables se les adicionan agentes retardantes o se les aplican coberturas. Entre los agentes retardantes más utilizados se encuentran los fabricados a partir de arsénico, fósforo, óxidos metálicos o con compuestos orgánicos cíclicos con grupos funcionales oxidados.

Generalmente los sistemas más eficientes que se implementan son aquellos que constan de dos agentes retardantes; uno actúa en la fase sólida y el otro en la fase vapor [11]. El agente en la fase sólida evitará la incorporación de oxígeno a los grupos funcionales de la fibra impidiendo que se oxide, carbonice y derrita. El agente en la fase vapor reaccionará con las moléculas de oxígeno cercanas impidiendo que lleguen a la fibra y la oxiden.

<sup>2</sup>Para convertir los  $\frac{N}{tex}$  a gramos por denier se multiplica por el factor de conversión 11.33.

Los acabados o coberturas que le imparten a la fibra la resistencia a la flama se pueden dividir en lábiles y duraderos teniendo como referencia los ciclos de lavado. Los acabados que no resisten muchos ciclos de lavado son relativamente baratos y tienen una efectividad limitada; entre éstos son comunes los solubles en agua por su fácil aplicación. Basados en la teoría química de retardancia a la flama, utilizan mezclas de sales de boro, ácidos minerales como agentes deshidratantes y óxidos metálicos como fijadores. De entre éstos, los más duraderos llegan a resistir hasta 15 ciclos de lavado [11]

Los acabados considerados como duraderos están hechos a base de oxiclорuros de antimonio y titanio (proceso Erifon), oxiclорuro de antimonio y cloro acetato de titanio (Titanox FR) y aquellos conocidos como *FWWMMR* por sus siglas en inglés que corresponden a *fire, water, weather and mildew resistance* son fibras que son tratadas con oxiácidos metálicos clorados [11].

### Ventajas y desventajas

En general los agentes retardantes y algunas coberturas aplicadas a fibras acabadas son relativamente baratos y de fácil aplicación y se aplican en casi cualquier tipo de fibra. En la mayoría de los casos no afectan las propiedades textiles de la fibra y se pueden aplicar varios a la vez procurando obtener efectos sinérgicos o adyuvantes, los componentes en conjunto brindan mayor resistencia que cada uno por separado.

Sin embargo, los acabados que contienen agentes solubles en agua son eliminados rápidamente, más si se lavan con agua dura debido al intercambio iónico que se genera [5], por lo que la aplicación regular del acabado aumenta el costo de mantenimiento de la fibra. Más aun, la resistencia a la flama suele ser temporal; cuando el tiempo de exposición al fuego es prolongado el acabado se desgasta, la fibra comienza a derretirse y termina por quemarse.

#### 1.5.4. Fibras Especializadas

Los materiales utilizados para fabricar fibras resistentes a altas temperaturas son polímeros, generalmente sintéticos, los cuales permiten modificaciones químicas a fin de obtener tal o cual propiedad que antes no poseían. Existen por ejemplo fibras de grafito, de vidrio G, de PBI<sup>3</sup>, PBO<sup>4</sup>, de basalto. Entre las fibras especializadas más versátiles se encuentran las aramidas.

---

<sup>3</sup>polibenzimidazol

<sup>4</sup>poli-(p-fenilenbenzobisoxazol)

## Las aramidas

Fueron desarrolladas por científicos de la empresa E. I. Du'Pont de Nemours & Co. (Inc.) a finales de los años 50's y principios de los 60's a partir de pruebas con fibras de nylon pero utilizando compuestos aromáticos. Debido a que estas fibras poseen características diferentes a las de su predecesor fue necesario hacer una nueva clasificación, por ello en 1974 la Comisión Federal de Comercio de Estados Unidos nombró a las nuevas fibras como *aramidas* (aromatic amide) y las definió como aquellas fibras de poliamida o poliimida en las que el porcentaje de los enlaces amida unidos a dos anillos aromáticos es mayor del 85 % [13] [5] [14]; a diferencia del nylon que por definición es menor al 85 %.

Las aramidas se consideran fibras especializadas y las hay de diferentes tipos según los monómeros que se utilicen para su síntesis, los deniers<sup>5</sup> en cada fibra, y la manera en que se extruyen e hilan. Entre sus características principales están las siguientes:

- Gran fuerza tensil.
- Módulo moderadamente alto.
- Elevada cristalinidad en muchas de las aramidas.
- Poca capacidad de elongación.
- Su densidad oscila entre 1.35 a 1.47g/cm<sup>3</sup> [14].
- Tiene valores de ILO elevados comparados con las fibras convencionales.

El índice limitante de oxígeno ILO (*LOI* por sus siglas en inglés) es la concentración de oxígeno en por ciento mínima necesaria para que un material en las condiciones apropiadas se inflame.

Estas fibras funden y descomponen casi a la misma temperatura como lo revelan estudios de análisis térmico diferencial [5]. Los productos de degradación reportados en pirólisis y analizados con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-masas) son CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O entre 300°C y 500°C, se obtiene para-fenilendiamina, benzonitrilo, anilina, benzanilida y N-(4-aminofenil) benzamida.

A partir de las pruebas realizadas en aramidas de diferentes tipos se ha encontrado que las meta-aramidas poseen mayor resistencia a las altas temperaturas, mientras que las para-aramidas son más resistentes a la tensión; sin

<sup>5</sup>unidad de medida de densidad lineal en una fibra, 1 [den]=  $\frac{1g}{9000m}$

embargo debido a las excelentes propiedades textiles de las para-aramidas se prefieren sobre las meta-aramidas en la confección de fibras para diversas aplicaciones.

### Modificaciones

Las modificaciones químicas de una fibra de aramida radican en la inclusión de grupos funcionales entre cada monómero o modificaciones al monómero mismo. Por ejemplo, para evitar que una fibra de aramida se oscurezca debido a la flama se le adiciona fósforo.

En la Universidad de Delft en Holanda se han desarrollado mezclas de fibras de primera *ARALL* y segunda generación *Glare*. El *ARALL* (*ARamid ALuminium Laminate*) se desarrolló por la Universidad junto con la empresa Fokker en 1970 y continuó su desarrollo en China con éxito [17]. Es el resultado de combinar aleaciones de aluminio con mezclas de fibras reforzadas, en especial las aramid. Este producto tiene las ventajas de procesabilidad de los materiales metálicos y la resistencia de las fibras de aramida. Las fibras *Glare* están hechas con delgadas hojas de aleaciones metálicas sobre capas tejidas de fibras de aramid, de vidrio R o de fibras de carbón [15].

### Ventajas y desventajas

Además del requisito que una aramida sea resistente a muy altas temperaturas es necesario determinar su resistencia a la tensión a temperaturas intermedias pues junto con la capacidad de elongación, son las principales características en las que radica la durabilidad de la fibra en entornos adversos [5]. A temperaturas cercanas a los 250°C las propiedades de resistencia a la tensión de algunas aramid son comparables a las fibras convencionales a temperatura ambiente. Por ejemplo, cuando la temperatura alcanza el intervalo 300-350°C las fibras empiezan a perder fuerza mientras que el nylon 6,6 pierde casi toda su fuerza alrededor de los 205°C [16].

En pruebas de cuantificación de resistencia a la ruptura de aramid sometidas a disolventes o disoluciones salinas, no presentan cambios físicos o químicos apreciables, sólo ocurre la hidrólisis bajo ciertas condiciones.

La resistencia de las aramid contra la radiación ionizante es superior a la del nylon 6,6. El Nomex, un tipo de aramida por ejemplo, mantiene hasta el 76% de su fuerza original a una radiación de  $155 \frac{C}{g}$  de rayos  $\gamma$  en un generador de Van der Graff mientras que el nylon 6,6 es destruido por la misma cantidad de radiación [5]. Sin embargo el deterioro de la fibra ocurre cuando hay energía suficiente para romper los enlaces entre átomos, por

ejemplo, en el intervalo de longitud de onda 300 a 450nm. La intensidad del daño está en función del grosor del polímero expuesto, pues las capas exteriores expuestas a la radiación protegen a las capas más internas [14].

El relativamente poco avance en el desarrollo de poliamidas aromáticas es debido a que la reacción de amidación es lenta, la mayor parte de los polímeros descomponen cuando funden y tienden a colorearse al polimerizar. Sin embargo, se han podido determinar algunas de sus propiedades y éstas han resultado ser excepcionales.

Aunque las aramidas tienen altos puntos de fusión, no son particularmente útiles para fabricar fibras que resistan altas temperaturas por largos períodos de tiempo. Cerca del los 300°C [5] éstas se vuelven frágiles por la pérdida de elasticidad, obstáculo que se supera mezclándolo con otras fibras.

El Kevlar, otro tipo de aramida, también es utilizado en la industria textil militar y de trajes especializados, sin embargo su alta temperatura de transición vítrea hace difícil el proceso de tinción por lo que las fibras suelen tener color amarillo-dorado; no obstante algunos intentos exitosos han generado guantes negros de Kevlar.

Como se mencionó anteriormente las aramidas pueden modificarse con relativa facilidad a fin de obtener una característica deseada sin perder sus propiedades textiles; sin embargo, durante la fabricación, se enfrentan varios obstáculos. Las materias primas no se obtienen por procesos directos de síntesis por lo que son difíciles de obtener. Más aun, el proceso incluye etapas que requieren de mucha atención como es el caso del hilado, pues para disolver algunos polímeros de aramida a veces es necesario utilizar ácido sulfúrico concentrado.

En el aspecto económico el factor limitante de producción es el alto costo de las materias primas, los intermediarios y el proceso de producción en sí [5]; haciendo que el producto acabado eleve su costo. Por citar algunos ejemplos, la estopa de Nomex de 1.5 deniers cuesta 11.50 dólares por libra mientras que el filamento continuo de 200 deniers cuesta 25 dólares la libra. El filamento de 1200 deniers llega a costar 35 dólares la libra (octubre de 2005). Una fibra de 1500 denier utilizada comúnmente como refuerzo de llantas y para fabricación de arneses y cinturones tiene un costo de 12 dólares por libra. Los precios de otros tipos de kevlar de diferentes deniers oscilan entre 13 y 15 dólares en EUA, mientras que en el exterior su precio se eleva a 23 ó 27 dólares [18]; mientras que un promedio de precios del nylon 6,6 en diferentes presentaciones cuesta 4.18 dólares [89] (septiembre del 2006).



## 1.6. Pinturas cubrientes

La polimerización utilizando radiación ultravioleta (UV) empezó a desarrollarse desde los 50's en la industria de pintura automotiva cuando Henry Ford patentó algunos procesos; luego se extendió a la impresión de carteles diez años después y a la impresión en general en los 70's [19].

Las coberturas se utilizan para reforzar otro tipo de materiales formando mezclas. Por ejemplo, sobre una fibra llamada soporte, se aplica una mezcla polimerizable que al irradiarla con cierta longitud de onda de la región UV polimerizará. Las primeras aplicaciones comerciales de gran impacto de este proceso de polimerización son en las pinturas para autos, para carteles, folletos y revistas. Con el tiempo ha penetrado en otros ramos debido a su relativo bajo costo y mayor rapidez de producción.

Sólo hasta hace 15 años fue posible implementar un proceso de polimerización con radiación UV seguro, libre de disolventes, olores y excesivos riesgos al operador [20]; a partir de entonces se considera parte de la química verde pues no genera las grandes cantidades de disolventes residuales que los procesos tradicionales. Actualmente uno de los retos de la industria química es desarrollar procesos en los que se generen la menor cantidad de efluentes, que no provoquen lesiones en el operador ni daños al medio ambiente.

En la siguiente sección se ampliarán los datos acerca de las coberturas a fin de mostrar la posibilidad de fabricar coberturas con la poliamida a sintetizar en este trabajo.

### 1.6.1. Composición

Una formulación que sea polimerizable con radiación UV para formar un material cubriente consta de cuatro componentes: el monómero, los oligómeros, el fotoiniciador y los aditivos [21]. A continuación se describen de manera breve cada uno de ellos.

#### El monómero

Son disolventes reactivos (como los acrilatos) de bajo peso molecular y generalmente de baja viscosidad 5 a 25 000cps [22]. Crean una disolución homogénea e imparten las propiedades superficiales del polímero. Antes de polimerizar son sólidos y una vez polimerizados forman parte de la matriz de la película polimérica sin liberar componentes orgánicos volátiles, (*VOC's* por sus siglas en inglés). Hay varios tipos: monofuncional, difuncionales, trifuncionales y actualmente hay hasta de más de seis grupos funcionales que

ofrecen una polimerización más rápida y forman la superficie más dura (Tabla 1.2).

Tabla 1.2: Variación de las propiedades de monómeros según sus enlaces.

	Mono-	di-	tri-	tetra-	penta-
Velocidad de curado	lenta	→	.....	→	rápida
Flexibilidad	flexible	→	.....	→	quebradizo
Dureza	suave	→	.....	→	duro
Resistencia a disolventes	poca	→	.....	→	muy buena
Encogimiento	poco	→	.....	→	alto

Algunos de los monómeros utilizados comúnmente son el hexanediol diacrilato (HDDA), tripropilén glicol diacrilato (TPGDA) y trimetilol propano triacrilato (TMPTA) [23].

### Los oligómeros

Son moléculas de alto peso molecular 1 000 a 30 000  $\frac{g}{mol}$  [22], utilizadas como base de las tintas-UV o coberturas poliméricas con los que interactúan por lo menos con un grupo funcional. Suelen tener de dos a diez grupos funcionales, determinan el acabado y la mayoría de las propiedades físicas del producto final como la flexibilidad, resistencia al ambiente y a agentes químicos. La mayoría de los oligómeros se basa en el acrilato debido a sus grupos carbonilo y vinilo, pero los hay a base de uretanos de acrilato, epóxidos, poliésteres y acrílicos, epoxiacrilatos. Todos ellos difieren en la forma en que polimerizan con la radiación UV.

Las coberturas polimerizables convencionales contienen epóxidos, uretanos o poliésteracrilatos como enlace trasero. Los epóxidos son los menos recomendados pues tienen muy alto peso molecular y viscosidad, se encogen fácilmente y tienen poca capacidad de ser teñidos. Los uretanos y poliésteracrilatos ofrecen las mejores propiedades como una viscosidad adecuada.

### Los fotoinciadores

Ya que la radiación UV por sí sola no siempre es suficiente para generar radicales libres se suele adicionar a la formulación un fotoinciadore químico adecuado. De manera experimental es posible obtener una curva de absorción de energía en función de la longitud de onda para cada fotoinciadore. Conociendo la longitud de onda de máxima absorción y la cantidad de energía que absorbe cada fotoinciadore se puede implementar un proceso de

polimerización más eficiente. Normalmente la concentración del fotoiniciador oscila entre 2 y 5% *p/p* [24].

En la impresión con pantalla (*screen printing*) se utilizan dos tipos de fotoiniciadores principalmente; los generadores de radicales libres y los catiónicos: de ellos el primero es utilizado en más del 90% de los procesos de curado de tintas con UV reportados.

Los fotoiniciadores absorben energía UV formando radicales libres que reaccionan con las moléculas más cercanas a ellos iniciando la polimerización y los monómeros que a temperatura ambiente eran líquidos se convierten en una película sólida.

Las polimerizaciones con fotoiniciadores de radicales libres ofrecen porcentajes bajos de encogimiento al polimerizar además de que los monómeros pueden polimerizarse en muy diversas superficies. Hay dos tipos de estos fotoiniciadores:

**Tipo I** como las arilalquilcetonas que producen radicales libres por ruptura intramolecular. También se encuentran las diarilcetonas quienes no producen radicales libres directamente sino que transfieren su energía a otras moléculas que los generan.

**Tipo II** llamados también fotosensibilizadores, producen radicales libres vía transferencia electrónica intermolecular y abstracción de protón. Un ejemplo son las animas terciarias con hidrógenos  $\alpha$ .

los fotoiniciadores más comunes son la benzofenona, el bencil dimetil cetal, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona [22] y el 1,2-divinil butadieno.

Las polimerizaciones con fotoiniciadores catiónicos requieren generalmente de varios monómeros y oligómeros a diferencia de la polimerización con fotoiniciadores de radicales libres. Los fotoiniciadores catiónicos son generalmente sales de arilsulfonio, las cuales forman un catalizador ácido cuando se exponen a la radiación UV; tienen la ventaja de que la reacción de polimerización continúa aun cuando la fuente de radiación se ha eliminado; polimerización que se conoce como oscura. Representan entre el 5 al 8% de las tintas y coberturas UV.

### Aditivos

Junto con las cargas confieren más control sobre el material como su adhesión, dan propiedades de superficie como el brillo, fluidez, mateado, porosidad etc. Los pigmentos colorantes imparten color.

### 1.6.2. Lámparas de radiación UV

Las lámparas de polimerización requieren de especial atención en procesos industriales de polimerización con UV, las hay de bulbo D, de hierro o de galio, pero las más comunes constan de un bulbo cilíndrico sellado al vacío que contiene mercurio o alguna de sus sales. La manera en que funcionan es la siguiente: al pasar corriente eléctrica a través del bulbo se vaporizan los compuestos de mercurio generando fotones con longitudes de onda en la región ultravioleta.

Además de radiación UV se generan otras radiaciones, de ellas las más importantes son las de infrarrojo [25]. La absorción de este tipo de radiación en los materiales polimerizables depende del flujo radiante, la absorptividad de la superficie, el calor específico, la conductividad térmica, la densidad del sustrato y de la película. La radiación de infrarrojo calienta el material y el sustrato en el punto de aplicación y si es muy intensa puede estropear el material; más aun si éste es termosensible.

### 1.6.3. Ventajas y desventajas

La polimerización con radiación UV se considera un proceso amigable con el medio ambiente ya que no genera los grandes volúmenes de disolventes residuales como el proceso en disolución ni efluentes de la polimerización. Por otro lado, el operador ya no está expuesto a altas concentraciones de disolventes que pueden afectar su salud a largo plazo.

Actualmente los sustratos polimerizados con UV ya no necesitan atmósfera de  $N_2$  pues las materias primas ya se formulan con estabilizadores que reaccionan con el oxígeno atmosférico para remover y neutralizar cualquier radical libre que se pueden formar durante el transporte y almacenamiento hasta antes de su irradiación.

Con la introducción de las cámaras de reflexión ya se pueden polimerizar piezas con más de dos dimensiones; y por la eficiencia del proceso se puede controlar con precisión el tiempo necesario para que la mezcla polimerice: la reacción puede ser tan lenta (varios minutos en curado al sol) o tan rápida ( $1.0 \times 10^{-11}$ s) como en las líneas de impresión de las latas de cerveza. En sus inicios una de las desventajas del proceso de polimerización con radiación UV eran las tintas. Debido a los componentes utilizados para fabricarlas, muchas de ellas no se adherían bien a los sustratos además de su olor desagradable, haciendo que los procesos tradicionales de teñido con tintas a base de disolventes fueran mejor opción.

Respecto a la maquinaria los costos de mantenimiento preventivo son

elevados. Por ejemplo se requieren de lámparas de muchos Watt para polimerizar completamente un monómero, éstas tienen tiempos de vida media de 1 000 a 3 000h y por lo general, se requiere apagarlas periódicamente para permitir su estabilización.

Cuando los procesos no están optimizados son lentos y dan resultados de calidad regular a mala. Los desperfectos más comunes son la llamada textura de cáscara de naranja y las burbujas en las películas poliméricas. Por otro lado, cuando no se conocían los principios químicos del proceso las tintas se rebajaban con disolventes volátiles y éstas explotaban en la cámara de relexión donde la temperatura alcanza los 1 500°C.

Ya que la radiación UV puede causar lesiones a la retina se recomienda utilizar lentes de vidrio común que es casi opaco a la radiación UV.

## 1.7. Nomex y Kevlar

Son dos tipos de aramidias comercializadas por E. I. Du'Pont de Nemours & Co, (Inc.)

El NOMEX fue la primera poliamida en desarrollarse, utilizando cloruro de isoftaloilo y diaminas aromáticas como materias primas. Hay diferentes tipos de NOMEX: 430 al 434, NOMEX 450 al 453 entre otros [13]. Algunas de las propiedades son la resistencia a la abrasión, a las elevadas temperaturas, tiene alta flexibilidad y fuerza tensil, no se funden y retiene sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas por más tiempo [13]. Se procesa de manera similar a las fibras convencionales debido a sus buenas propiedades textiles aunque el proceso es más peligroso. Sus aplicaciones son diversas: trajes protectores para bomberos o trabajadores de la industria, pilotos militares y de autos, en la fabricación de cuerdas, filtros de gas caliente, forros, componentes de bocinas, aislantes eléctricos y recubrimientos para aviones y barcos [12].

El KEVLAR conocido inicialmente como fibra B, fue la primera fibra en obtenerse a partir de una disolución anisotrópica. Para su síntesis se utiliza el cloruro de tereftaloilo; los sustituyentes se encuentran en posiciones 1,4, a diferencia del NOMEX que son 1,3 sobre el anillo. Se han lanzado al mercado diferentes tipos de fibras como: KEVLAR, KEVLAR 29, 49, 68, 100, 119, 129, 149 [18] [14].

El KEVLAR, comparado con otras fibras (tablas 1.3 y 1.4<sup>6,7</sup>), posee gran fuerza tensil siendo una fibra ligera, un valor de módulo alto, resistencia a

<sup>6</sup>Un gigaPascal (GPa) equivale a un  $\frac{\text{gpd} \times \text{densidad}}{11,33}$

<sup>7</sup>la temperatura máxima que resisten es 250°C.

agentes químicos, dureza y estabilidad dimensional y excelente resistencia a ser cortado. Es autoextinguible, de baja conductividad eléctrica, tiene poco encogimiento por acción térmica y el balance perfecto de las propiedades textiles [14].

Tabla 1.3: Diferentes tipos de poliamidas.

Fibra	Densidad [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	Tenacidad [ $\frac{N}{tex}$ ]	Elongación al corte [%]	Módulo inicial [ $\frac{N}{tex}$ ]	ILO [%]
Kevlar	1.43 1.47	0.64 0.72	3.1-8.1	25.0-44.9	28.5-29.0
Nomex	1.38	0.51	10	10.4	27-32
Nylon 6,6	1.14	0.75 0.84	12-17	2.9-4.1	23.6

Tabla 1.4: Diferentes tipos de Kevlar.

Tipo de fibra	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Elongación [%]	Módulo [GPa]	Tenacidad hilo [GPa]
Kevlar 29	1.43	3.6	70	2.9
Kevlar 49	1.45	2.8	135	2.9
Kevlar 119	1.44	4.4	55	3.1
Kevlar 129	1.45	3.3	99	3.4
Kevlar 149	1.47	1.5	143	2.3
Nomex	1.38	22	17	N/A

### 1.7.1. Procesos de polimerización

La condensación de aramidas a bajas temperaturas se lleva a cabo a menos de 100°C y comprenden las policondensaciones interfaciales, en disolución y con radiación UV entre otras.

#### Interfaciales

Desarrolladas a partir de los trabajos de Shotten-Baumann. El proceso consiste en colocar el diácido en un disolvente miscible en agua; por otro lado la diamina se disuelve en agua junto con el aceptor de protones. Estas disoluciones se mezclan para obtener el polímero por insolubilidad en agua y éste es separado y secado posteriormente. Con este proceso se fabricaron las primeras poliamidas de alto peso molecular aunque con ciertas limitantes;

la solubilidad de la macromolécula era el límite máximo de peso molecular alcanzable.

### En disolución

Este proceso es más utilizado porque tiene varias ventajas respecto al proceso anterior; una de ellas es que los productos de polimerización permanecen en disolución y es posible hilarlos a partir de ésta sin tener que redisolverlos en una tapa posterior.

A saber, al aumentar considerablemente el peso molecular de un polímero en la mezcla de reacción se vuelve más insoluble y precipita antes de poder ser hilado; siendo necesario redisolverlos después en disoluciones concentradas de ácidos minerales para obtener la fibra. [5]. Hace algunos años se utilizaba como medio de reacción una amida terciaria y una pequeña cantidad de su clorhidrato; de esta manera se desplaza la reacción hacia productos formando la sal de la amida [5] obteniendo polímeros de más alto peso molecular.

Actualmente, en este método de polimerización se continúan utilizando disolventes amidados inertes como medio de reacción y agentes aceptores de protones como aminas terciarias para que la reacción se lleve a cabo más cuantitativamente. Sin embargo, para evitar la precipitación del polímero y obtener macromoléculas de mucho mayor peso molecular se agregan sales inorgánicas al medio de reacción que actúan como codisolvente manteniendo al polímero en disolución hasta la etapa de hilado.

Cuando se desean obtener polímeros con propiedades anisotrópicas<sup>8</sup>, como el Kevlar, es necesario tener concentraciones en disolución mayores a  $0.25 \frac{mol}{l}$  (6-7% aprox.) [5]. A esta concentración se obtienen cristales líquidos o bien una mezcla viscosa a partir de la cual se puede obtener un hilo con propiedades anisotrópicas.

La polimerización se empieza adicionando un iniciador; generalmente peróxidos a 100°C o además un agente acelerador como el naftenato u octoato de cobalto para realizarla a temperatura ambiente. Algunos procesos requieren aminas aromáticas terciarias para polimerizar con mayor rapidez [82] [83]. La cantidad de acelerador no debe pasar de 2% *p/p* respecto a la masa total de material a polimerizar; mientras que la del iniciador es entre 1 y 2% según las condiciones ambientales y los requerimientos en la velocidad de polimerización [82].

<sup>8</sup>Las propiedades de un material varían según la posición en que sean medidas

## 1.7.2. Fabricación de NOMEX y KEVLAR

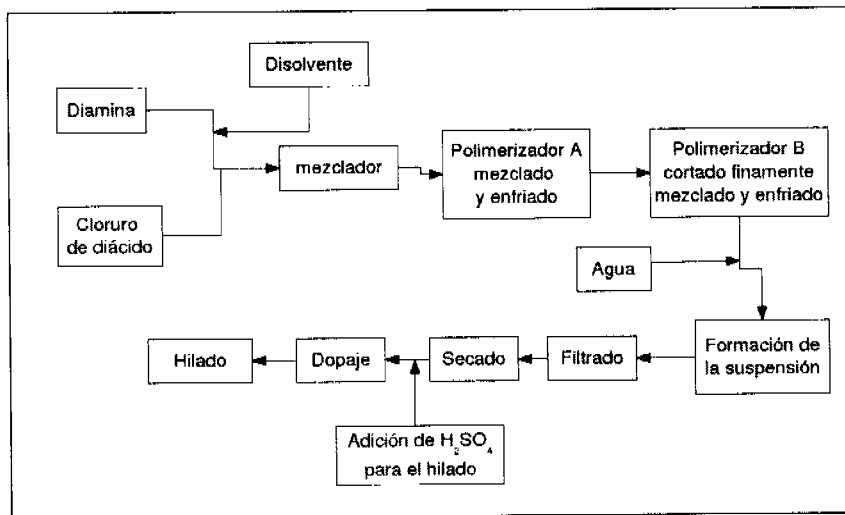


Figura 1.3: Diagrama de producción del kevlar-49 [5].

El proceso de producción de KEVLAR (Fig 1.3) está patentado en EUA por la empresa E.I. Du'Pont de Nemours & Co., (Inc.) lo desarrollaron grupos como los de Stephanie Kwolek y Herb Blades entre otros. La poliaramida utilizada es la poli(para-fenil)tereftalamida (PPD-T) [26] [27] [28] [29] [14]. Las rutas sintéticas involucran compuestos como la para-fenilendiamina (PPD) y cloruro de tereftaloilo (TCL). Entre los disolventes que se utilizan se encuentran las amidas alquílicas como la hexametilfosfortriamida, N-metil pirrolidona-2 (NMP) o dimetil acetamida (DMA) que se pueden utilizar solos o en mezclas; además se utilizan sales inorgánicas como cloruro de litio o de calcio que ayudan a codisolver los reactivos. Después de obtener el polímero, éste se aísla precipitándolo con agua [14].

A una concentración de polímero entre 10% y 12% en ácido sulfúrico se obtiene una disolución anisotrópica o en estado nemático<sup>9</sup>; si a esta disolución se le hace pasar por una hiladora condensando el producto en forma de filamentos y se le aplica una fuerza de elongación las cadenas del polímero se ordenan aun más hacia un sentido. Es así como la fibra adquiere las propiedades mencionadas [14].

<sup>9</sup>un estado en la que las cadenas de polímero se encuentran alineadas en un solo sentido teniendo las propiedades de cristales líquidos



## Capítulo 2

# Método

### 2.1. Justificación y Objetivos del trabajo

Con el afán de hacer más seguro el entorno en que vivimos se han desarrollado mecanismos en distintos ámbitos para prevenir, controlar o sofocar incendios. En el caso del científico una de las formas en que contribuye a tal fin es mediante el desarrollo de nuevos materiales resistentes a altas temperaturas, eficientes y a bajo costo.

Las poliamidas son materiales que gracias a sus propiedades tienen aplicación en la fabricación de fibras resistentes a altas temperaturas. Actualmente el kevlar no se aplica ampliamente debido a las condiciones extremas del proceso y por lo poco manejables que son los intermediarios respecto de las fibras convencionales.

Este trabajo tiene como objetivo principal sintetizar una poliamida aromática resistente a altas temperaturas. Esta poliamida tendrá características similares al kevlar, pero a diferencia de éste, los intermediarios serán más manejables por lo que el proceso de fabricación será menos riesgoso. Por su similitud con el kevlar se espera que la nueva poliamida tenga características mecánicas, textiles y retardantes de flama similares a las de aquel.

A partir de este nuevo material se pueden fabricar fibras útiles en la manufactura de tela y confección de diversos textiles, entre los que se encuentran trajes para bomberos, forros y recubrimientos de muebles y asientos, tapices de casas habitación y medios de transporte, utensilios de cocina y laboratorio. Igualmente se puede utilizar para fabricar mezclas de fibras, recubrimientos entre otras cosas.

## 2.2. Material

El equipo de protección personal consta de goggles, guantes de HDPE<sup>1</sup> y de carnaza, bata de algodón y cubrebocas. El material básico consiste de pizetas de HDPE, propipetas, bulbos de hule, espátulas de acero inoxidable, agitadores de vidrio, agitadores magnéticos recubiertos de teflón, charolas de peltre, viales con tapón de rosca, frascos de vidrio de diferentes volúmenes, papel filtro con tamaño de poro de 8 $\mu$ m de 10 y 5cm de diámetro, papel filtro de poro medio y parafilm.

El equipo de vidrio es de tipo pyrex y en su caso esmerilado. Matraces de bola de diferentes volúmenes, refrigerantes, colectores, destiladores, columnas Vigreux, trampas de humedad, T's de destilación, trampas Dean-Stark de 20ml, embudos de adición de sólidos, convertidores y sublimadores, vasos de precipitado, pipetas de 10.0ml con sens. de 0.5ml y de 2.0ml con sens. 0.2ml, tapones de vidrio y embudos de separación. Los equipos utilizados son rotavapores Büchi acondicionados con trampas de hiclo seco/acetona y una bomba de vacío, parrillas de agitación con y sin calentamiento, canastillas de calentamiento de fibra de vidrio, recóstatos, elevadores mecánicos, un equipo Fisher-Johns con termómetro de 0-400°C con sensibilidad de 1°C, balanzas Mettler de 0-150g con sensibilidad de 0.0001g, una estufa, una lámpara de UV modelo UVSL-25 con un intervalo de frecuencia de 254nm a 366nm, un fotoreactor químico Rayonet con lámparas de UV de 253.7nm, un agitador eléctrico de paletas y una campana de extracción con dos salidas.

Las pruebas de espectroscopía de IR, <sup>1</sup>H RMN, Termogravimetría y FAB se realizaron en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI), con la colaboración de la Q. Marisela Gutiérrez Franco (IR), M. en C. Yolanda González Quczada, Q. Alejandrina Acosta Huerta y Q. Irene Audelo Méndez (<sup>1</sup>H RMN), Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera Termogravimetría y Q. Georgina Duarte L. (FAB). Las pruebas de ESI-MS se realizaron en el Instituto de Química con la colaboración de la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso.

Los experimentos de IR se realizaron en un espectrofotómetro FTIR mod. 1605 Perkin-Elmer, en pastilla de KBr; las unidades se expresan en [cm<sup>-1</sup>] a menos que se indique lo contrario. Respecto a <sup>1</sup>H RMN se realizaron en un equipo Varian Unity Inova 300MHz con CDCl<sub>3</sub> como disolvente, TMS como referencia en escala delta ( $\delta$ ) con unidades en [ppm] a menos que se indiquen otras condiciones. Los experimentos de termogravimetría se realizaron en una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup> en aire

---

<sup>1</sup>polietileno de alta densidad

a menos que se indique otra cosa, las muestras se colocaron en cápsulas de óxido de aluminio de 70  $\mu$ l de capacidad. Para los experimentos de FAB se utilizó un equipo JEOL mod. SX-102A de doble sector y geometría inversa. La temperatura de la cámara de ionización y la sonda para la muestra es 25°C, el gas utilizado para el cañón es Xe de alta pureza, la matriz utilizada es alcohol 3-nitrobenzílico.

Los disolventes utilizados son acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, ácido perclórico, anilina, benceno, cloruro de acetilo, cloruro de tionilo, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, disulfuro de carbono, hexano, 2-metilpropanol, tetrahidrofurano, tolueno, trietilamina; éstos se destilaron antes de utilizarse y se secaron los que así lo requerían.

Los reactivos sólidos utilizados son los siguientes:

- Ácido tereftálico (CAS 100-21-0)
- 4-aminoacetofenona (CAS 99-92-3)
- 4-(1-hidroxietil)anilina (CAS 14572-89-5)
- 4-vinilanilina (CAS 1520-21-4)
- Borohidruro de sodio (CAS 16940-66-2)
- Hidróxido de potasio
- Hidróxido de sodio
- Pentóxido de vanadio(V), (CAS 1314-62-1)
- Tricloruro de aluminio
- Trifenilfosfina (CAS 603-35-0).

### 2.3. Procedimientos de síntesis

Para la síntesis de N,N'-bis(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida<sup>2</sup> se consultó una patente estadounidense [30]. Esta reacción requiere 4-vinilanilina, cloruro de tereftaloilo, trietilamina y THF. Se describirá el método experimental con mejores resultados para obtener cada reactivo propuesto y en el apéndice A algunas rutas alternas. La ruta de síntesis propuesta para obtener 4-vinilanilina utilizando anilina como materia prima consta de cuatro pasos (Fig 2.1).

---

<sup>2</sup>que en adelante se le llamará monómero

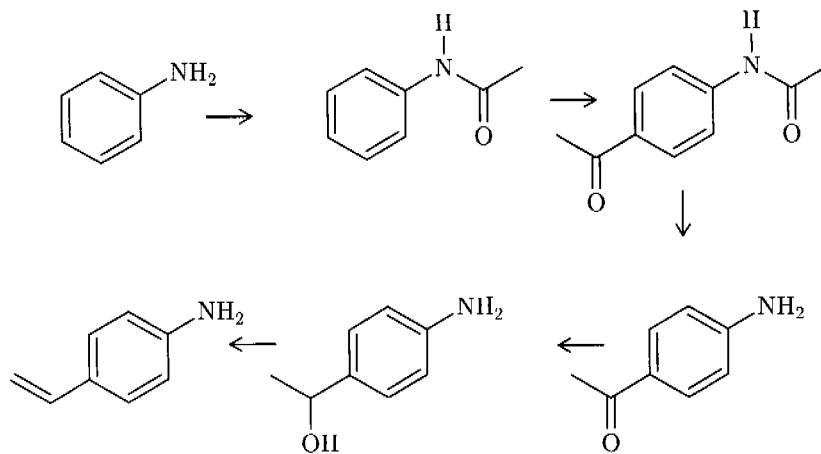


Figura 2.1: Diagrama de reacción para la obtención de 4-vinilanilina donde se muestran sólo los productos de reacción de interés

1. Protección del grupo amino de la anilina obteniendo acetanilida.
2. Acilación de Friedel-Crafts de la acetanilina en posición para- y la desprotección de la amina para obtener 4-aminoacetofenona.
3. Reducción de la 4-aminoacetofenona a 4-(1-hidroxietil)anilina.
4. Deshidratación de la 4-(1-hidroxietil)anilina para obtener 4-vinilanilina.

Para obtener el cloruro de tercftaloilo (Fig 2.2) la materia prima a utilizar es ácido tereftálico, la ruta propuesta para obtener el cloruro de ácido sin los inconvenientes de purificación o sin utilizar reactivos de difícil manejo en el laboratorio mencionados en diferentes reportes [31] [32] [33] [34] [35] [36], involucra óxido de trifenilfosfina como uno de los reactivos, éste se obtendrá a partir de trifenilfosfina, materia prima con que se cuenta en el laboratorio.

### Síntesis de acetanilida

Para obtener la acetanilida [37] se coloca un matraz redondo de dos bocas en baño de hielo y dentro de él 0.1073mol (9.78ml) de anilina; en una boca montar un embudo de adición y en la otra un refrigerante en posición de reflujo con un sistema de trampas de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaOH}$ . Agregar gota a gota 0.0536mol (3.81ml) de cloruro de acetilo. La reacción es casi inmediata observándose la formación de cristales. El producto crudo se purifica

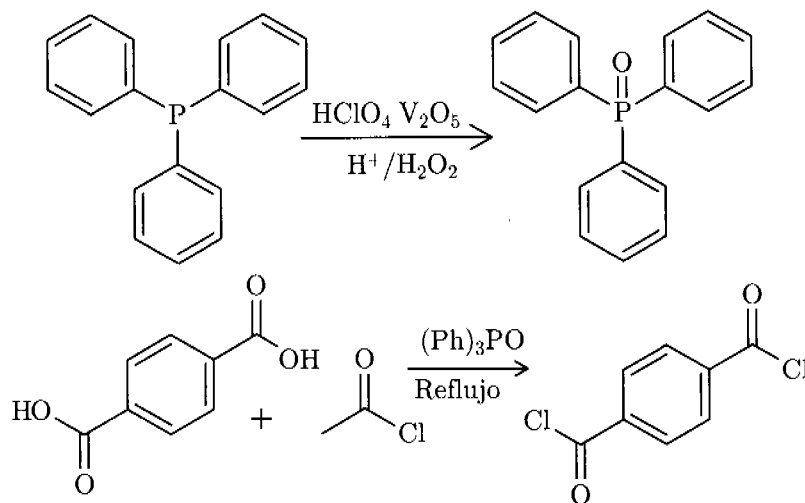


Figura 2.2: Diagrama de reacción para la obtención del cloruro de tereftaloilo

por cristalización simple usando como disolvente agua. Se obtiene un sólido color blanco nacarado con p.f. de 113–114°C (p.f. rep.:113–115°C), con un rendimiento del 73.6 %.

### Síntesis de 4-aminoacetofenona

La síntesis de 4-aminoacetofenona se realizó con modificaciones [39] de un procedimiento previamente reportado [38]. Para comenzar se sublima el  $\text{AlCl}_3$  por métodos tradicionales.

Se colocan 3.72mmol (0.5029g) de acetanilida cristalizada con mol (0.45ml) de cloruro de acetilo recién destilado y 10ml de disulfuro de carbono en un matraz redondo de dos bocas. Se monta un refrigerante en posición de reflujo equipado con una trampa con hidróxido de sodio. Iniciada la agitación vigorosa se adicionan pequeñas porciones de tricloruro de aluminio cada cinco minutos durante media hora. Se deja reposar durante tres horas antes de decantar el disulfuro de carbono y verter la fase acuosa en hielo-agua para hidrolizar el tricloruro de aluminio que no haya reaccionado. Se filtra y se extrae el producto con dos porciones de 10ml de acetato de etilo, estas fracciones se evaporan para recuperar 0.2487g de un sólido amarillo claro con p.f. 99–100°C (p.f. rep. 4-acetamidoacetofenona: 166–167°C, 4-aminoacetofenona: 96–102°C) con un rendimiento del 37.7 % de producto crudo.

### Síntesis de 4-(1-hidroxietil)anilina

En la síntesis de 4-(1-hidroxietil)anilina [37] [40]. Se coloca en un matraz de bola 4.194mmol (566.9mg) de 4-aminoacetofenona, 3.626mmol (137.3mg) de borohidruro de sodio y 20ml de 2-metilpropanol calentando a reflujo hasta que la materia prima desaparezca en c.c.f 1:1 Hex:AcOEt (4h aprox.). Se enfría a temperatura ambiente la mezcla de reacción y se adiciona NaOH 10%. Se separan las fases. La fase acuosa se lava con 2-metilpropanol; los lavados se juntan con la fase orgánica, se secan con sulfato de sodio anhidro y se llevan a sequedad en el rotavapor. El producto crudo obtenido se recristaliza por par de disolventes con acetato de etilo:hexano. Se obtienen 0.4504g un sólido blanco en forma de agujas con p.f. de 57–58°C. (p.f. rep.: 70–74°C), con un rendimiento del 78.30%.

### Síntesis de 4-vinilanilina

Para sintetizar 4-vinilanilina [38] se acondiciona una trampa Dean-Stark y un refrigerante en posición de reflujo en un matraz de bola de una boca, se adiciona al matraz 1.049mmol (143.9mg) de 4-(1-hidroxietil)anilina, 4.668mmol (261.9mg) de KOH molida y 1.1ml de una disolución 7.4mg de hidroxiquinona en 7.4ml de tolueno, ( $\approx 0.001$ mmol de hidroxiquinona) y 20ml de Tolueno. El equipo se forra con fibra de vidrio y se comienza el calentamiento hasta que la reacción esté a reflujo. La reacción se sigue con c.c.f 1:1 Hex:AcOEt hasta que en placa desaparezca la 4-(1-hidroxietil)anilina, (aprox 24h después). Se lava la mezcla de reacción con agua, se separan las fases, recuperando la fase orgánica y secándola con sulfato de sodio anhidro. La mezcla de reacción se lleva a sequedad evaporando el tolueno y obteniendo un líquido amarillo que es 4-vinilanilina. El rendimiento es de 44.54%.

### Ácido tereftálico

El ácido tereftálico no requirió de purificación pues se reportó con pureza de más del 99.9%. Es un polvo blanco soluble en DMSO caliente e insoluble en agua fría. IR pastilla (Fig 4.14) muestra bandas de absorción en  $3064.18\text{cm}^{-1}$  (m, de insaturaciones aromáticas) con cierta interferencia del grupo OH,  $1678.68$  (mf, C=O),  $1423.40\text{cm}^{-1}$  (m),  $1284.00\text{cm}^{-1}$  (mf),  $880.66\text{cm}^{-1}$  (m),  $780.49\text{cm}^{-1}$  y  $732.94\text{cm}^{-1}$  (m, sust. para-).

### Síntesis de óxido de trifenilfosfina

Para sintetizar el óxido de trifenilfosfina [41] se prepara una disolución de 8.3mmol (1.4605g) de  $V_2O_5$  en 70ml de  $HClO_4$  1M. Esta disolución se coloca en un matraz de bola y se le adicionan 15ml de  $H_2O_2$  al 11 %, 8.3mmol (2.1063g) de trifenilfosfina y 35ml de acetonitrilo. Se agita a temperatura ambiente hasta que en placa de c.c.f 1:1 Hex:AcOEt desaparezca la trifenilfosfina. Terminada la reacción se filtra eliminando el  $V_2O_5$  solubilizado. El sólido se resuspende en 10ml de acetona y se filtra. El sólido es  $V_2O_5$  mientras que el filtrado contiene trifenilfosfina y su óxido. Esta fase orgánica se lleva a sequedad; el producto crudo se resuspende en agua y se calienta a ebullición, la trifenilfosfina funde (p.f rep.  $80^\circ C$ ) y queda en el fondo, mientras que el óxido de trifenilfosfina se solubiliza; el sobrenadante se separa, enfría y filtra recuperando 258.5mg de un sólido blanco con p.f.  $130-131^\circ C$  (p.f rep.:  $156.5^\circ C$ ) con un rendimiento de 11.56 %.

### Síntesis de cloruro de tereftaloilo

Se acondiciona un matraz de bola de tres bocas con refrigerante en posición de reflujo con termómetro, tapón y agitador magnético. Se colocan 30mmol (5.0000g) de ácido tereftálico, 0.4mmol (250.4mg) de óxido de trifenilfosfina y 108.2mmol (7.85ml) de cloruro de tionilo. La mezcla se calienta entre  $60^\circ C$  y  $80^\circ C$  hasta que la disolución se torne transparente, indicación de que todo el ácido ha reaccionado y se ha disuelto el producto. Se deja temperar la mezcla de reacción para luego evaporar todo el cloruro de tionilo residual por destilación a presión reducida. El producto crudo se seca lo más posible; ya seco se sublima para obtener el producto puro. Se obtienen cristales color blanco en forma de agujas, con un peso de 5.3423g para un rendimiento del 89.1 %; de olor característico con p.f. de  $79-80^\circ C$  (p.f. rep.:  $80-81^\circ C$ ).

### Síntesis de N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida

El material utilizado se seca en la estufa previo a realizar la reacción (Fig 2.3. Se pesan 8.942mmol (1.0656g) de 4-vinilanilina y se colocan en un matraz de bola con tres bocas acondicionado con refrigerante, séptum y embudo de adición. El matraz debe colocarse en baño de hielo/agua/NaCl [29] [42] [43]. Se adicionan 5ml de THF seco al matraz, y se agita vigorosamente hasta disolver la 4-vinilanilina [43]. En otro matraz se disuelven 2.281mmol (463.2mg) de cloruro de tereftaloilo en 10ml de THF seco y se colocan en el embudo de adición para introducirse gota a gota. Terminada la adición, la

reacción se detiene hasta que en placas de c.c.f. 1:2 Hcx:AcOEt no aparezca la 4-vinilanilina. Posteriormente se vierten dos porciones de 5ml de HCl 2M frío para suspender y disolver las sales de amonio; se filtra y lava el sólido con tres porciones de 10ml de agua fría. El filtrado se colecta y de éste se recuperan las sales de trietilamonio y 4-vinilanilonio. El producto crudo se recrystaliza de DMF. El filtrado se enfría lentamente induciendo cristalización. El sólido se recupera por filtración al vacío, se seca y almacena en viales color ámbar a 4°C. Ya que al determinar su punto de fusión el compuesto descomponía se decidió mandar realizar un análisis termogravimétrico.

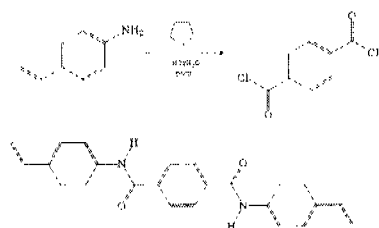


Figura 2.3: Esquema de reacción para la obtención de la N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida

## 2.4. Métodos de polimerización

Se probaron tres tipos de polimerización para obtener la poli(N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida) los cuales se describen a continuación. (Fig 2.4

### 2.4.1. Con radiación ultravioleta

La longitud de onda utilizada es de 253.7nm. Se prepara una disolución 0.1M de benzofenona en N-metil-2-pirrolidinona (NMP). Aparte se prepara una disolución de N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida en NMP: 10.0mg en 0.5ml. A esta disolución se le agrega un volumen equivalente a 5% mol de benzofenona respecto a la N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida. Se agita y calienta la mezcla hasta obtener una disolución homogénea. Se prepara un frotis con esta disolución en placas de vidrio de 2×5cm previamente lavadas y secas. Los frotis se colocan en el fotoreactor durante 2h. Transcurrido el tiempo, se saca, se deja temperar y se lavan con agua destilada para eliminar la NMP sin polimerizar y después con



acetona para lavar la NMP polimerizada y la benzofenona; al lavar con agua se obtiene un sólido color blanco que principalmente era materia prima.

### 2.4.2. Térmica

En la polimerización térmica en bloque se colocan 0.047mmol (17.6mg) de *N,N'*-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida y 0.017mmol de peróxido de benzoilo en un tubo de ensayo. Éste se coloca a baño María por 8 horas a 100°C. Concluido el tiempo, se adiciona metanol para precipitar el producto. Se filtra y seca en la estufa. Se obtienen 14.0mg de un sólido café.

### 2.4.3. En disolución

Se colocan en un tubo de ensayo 0.037mmol (13.8mg) de *N,N'*-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida. A parte se disuelven 0.0100g de peróxido de benzoilo en 1ml de NMP. Se disuelve una gota de disolución de nafteato de cobalto en 1ml de NMP. De cada disolución en NMP se toma una gota y se adiciona a la *N,N'*-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida y se afora a 1ml con NMP. Se calienta a 50°C por 10 minutos. Se deja reposar toda la noche y posteriormente se filtra obteniéndose 5.3mg de un sólido color blanco.

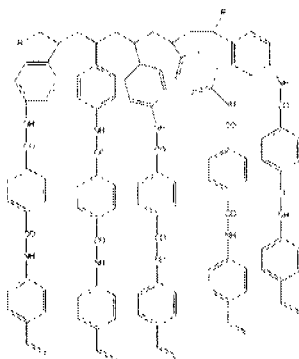


Figura 2.4: Estructura propuesta de la poli(*N,N'*-bis-(4,vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida)

## Capítulo 3

# Resultados y discusión

### 3.1. Espectroscopía de IR y $^1\text{H}$ RMN de intermedios

Los intermediarios obtenidos en cada reacción se caracterizaron por puntos de fusión, técnicas de espectroscopía de infrarrojo y  $^1\text{H}$  RMN; al monómero y el polímero además se les realizó FAB y ESI-MS.

El mecanismo de síntesis propuesto para la obtención de acetanilida involucra una acilación del grupo amino con un cloruro de ácido. (Fig.3.1).

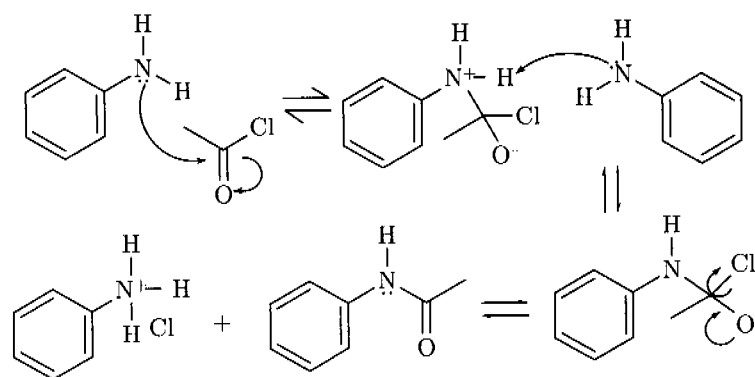


Figura 3.1: Mecanismo de reacción de protección del grupo amino.

El espectro de IR obtenido de la acetanilida (Fig 4.1) muestra bandas de absorción en 3293.00 (f, amida sust). 3193.93 de insaturaciones aromáticas, 2801.28, 1435.06 y 1368.60 (m, de metilos), 1663.73 (mf,  $\text{C}=\text{O}$  amida). 757.13

y 694.66 (f, Ar. para-sustituído). Éste se comparó con el IR reportado para este compuesto<sup>1</sup> y se observa coincidencia en todas las bandas.

En <sup>1</sup>H RMN obtenido de la acetanilida (Figs. 3.2 y 4.2) se observa una señal en 2.18 de H<sub>a</sub> que integra para 3 protones. Se observa en la zona de aromáticos las siguientes señales: un doblete centrado en 7.5 (*J* = 8.7Hz) que integra para dos protones; un doblete centrado en 7.3 (*J* = 7.5Hz) del que no se tiene integración por estar traslapada con un singulete en 7.26 y un triplete centrado en 7.1 (*J* = 7.5Hz) que integra para un protón. El singulete es cloroformo deuterado. La señal en 1.6 posiblemente sea una impureza.

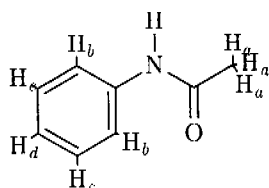


Figura 3.2: Tipos de protones de la acetanilida en <sup>1</sup>H RMN

La reacción de acilación de Friedel-Crafts no es tan favorable debido a la presencia de un grupo amido en el anillo aromático, sin embargo, se han reportado acilaciones sobre la acetanilida. El mecanismo propuesto involucra la formación del grupo acilio y su reacción con una estructura resonante de la acetanilida, una SEA<sup>2</sup> (Fig. 3.3).

La reacción de acilación se realizó teniendo como resultado una mezcla de materia prima con producto, no se procedió a la purificación completa del producto ya que en el siguiente paso se iba a quitar la protección de la amina y así purificar el producto con más facilidad. La desprotección de la 4-acetamidoacetofenona (Fig. 3.5) se lleva a cabo en medio ácido, liberando ácido acético y la 4-aminoacetofenona (Fig. 3.4).

Debido que para obtener este producto se requería nitrometano se optó por conseguir 4-aminoacetofenona de Merck ya que el uso de nitrometano no es consistente con los objetivos del proyecto. De la 4-aminoacetofenona se obtuvo su IR para comparar las bandas con las reportadas anteriormente<sup>3</sup> (Fig. 4.5). IR película obtenido de la 4-aminoacetofenona (Fig. 4.4) muestra bandas en 3395.15 (f, amina); 1652.02 (f, C=O); 1361.69 (m, metilos); 840.56 (m, Ar. para sustituido).

<sup>1</sup>por *Sadtler Research Laboratories Inc. 1966*

<sup>2</sup>Sustitución electrofílica aromática

<sup>3</sup>The Coblentz Society, Inc. 1970.

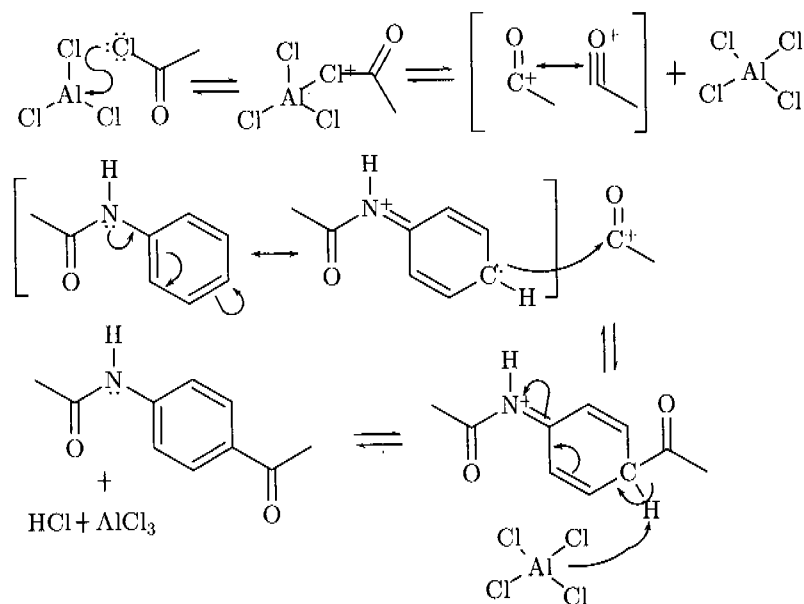


Figura 3.3: Mecanismo de reacción de acilación de la acetanilida.

En  $^1\text{H}$  RMN de la 4-aminoacetofenona (Fig. 3.6) (Fig. 4.6) se observa un singlete en 2.5 integrando para 3 protones correspondiente a los  $\text{H}_d$  del metilo. Un doble de dobles centrado en 6.64 que integra para 2 protones, ( $J_{bc} = 6.8\text{Hz}$ ,  $J_{bb} = 2.1\text{Hz}$ ) se debe a los protones aromáticos  $\text{H}_b$ , otro doble de dobles centrado en 7.81 ( $J_{cb} = 6.8\text{Hz}$ ,  $J_{cc} = 2.1\text{Hz}$ ) que también integran para 2 protones se deben a  $\text{H}_c$ .

La reducción del grupo carbonílico se lleva a cabo con borohidruro de sodio con la formación del éster de boro y luego su hidrólisis básica (Fig. 3.7).

En el IR obtenido de la 4-(1-hidroxietil)anilina (Fig. 4.7) se observan bandas correspondientes a la amina 3303.56 y 3223.64 (f); esta banda se encuentra engrosada por las bandas características de alcoholes de esa zona. Se observa que la banda de 1652.02 correspondiente al grupo carbonilo ha desaparecido. Las bandas debidas al anillo aromático se ven en 1614.10 y 1516.40. Hay una banda de mediana intensidad en 828.18 correspondiente a la sustitución en para-. En 1074.46 se observa una banda que sugiere la presencia de un alcohol secundario junto con las bandas anchas antes mencionadas y la observada entre 600 y 800.

Mediante  $^1\text{H}$  RMN de 4-(1-hidroxietil)anilina (Figs. 3.8 y 4.8) se observa

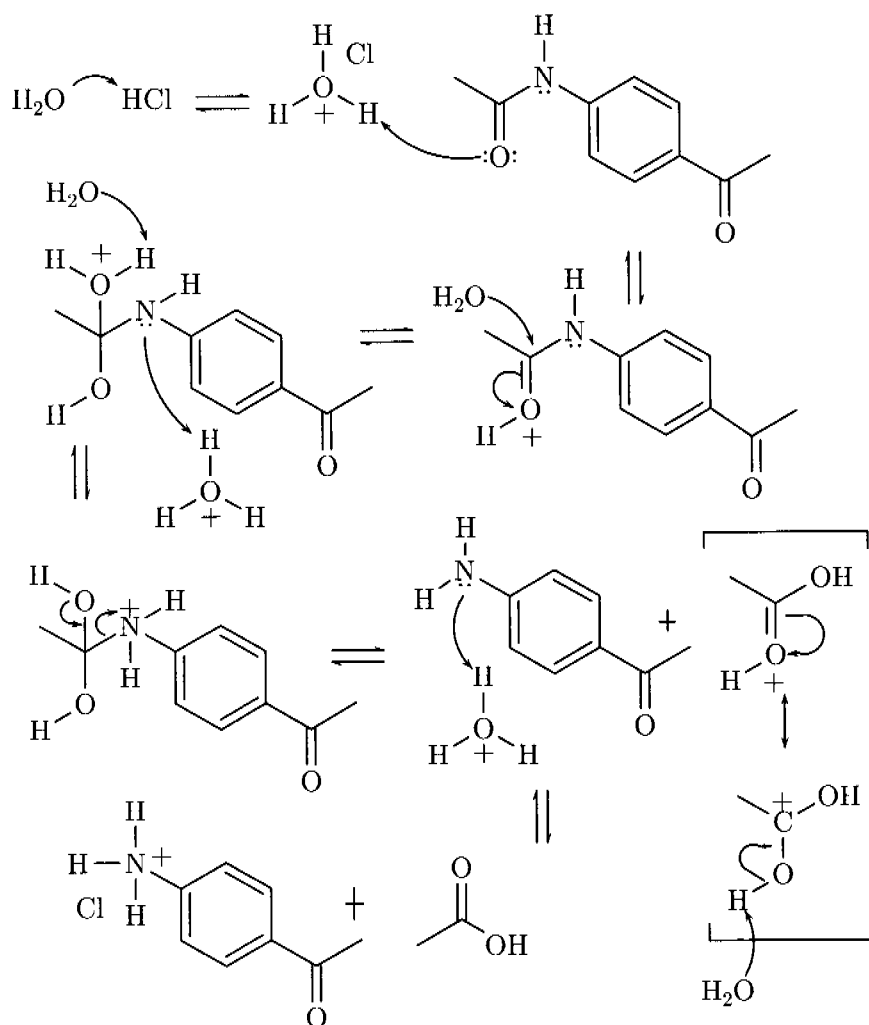


Figura 3.4: Mecanismo de reacción de la desprotección de la 4-acetamidoacetofenona.

un doblete: 1.44 ( $J_{cd} = 6.3\text{Hz}$ ) con integración de 3 protones que corresponden a  $H_e$ . Un cuadruplete centrado en 4.77 ( $J_{de} = 6.3\text{Hz}$ ) correspondiente a  $H_d$  integrando para 1 protón que no aparecía en el espectro de la 4-aminoacetofenona. En la zona de aromáticos aparece un doblete 7.15 ( $J_{cb} = 8.7$ ) que integra para 2 protones y corresponden a  $H_c$  y un cúmulo de señales en 6.6 donde se encontrarían los protones  $H_b$  que integrarían

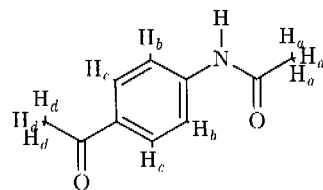


Figura 3.5: Tipos de protones de la 4-acetamidoacetofenona

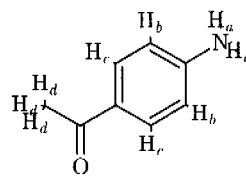


Figura 3.6: Tipos de protones de la 4-aminoacetofenona

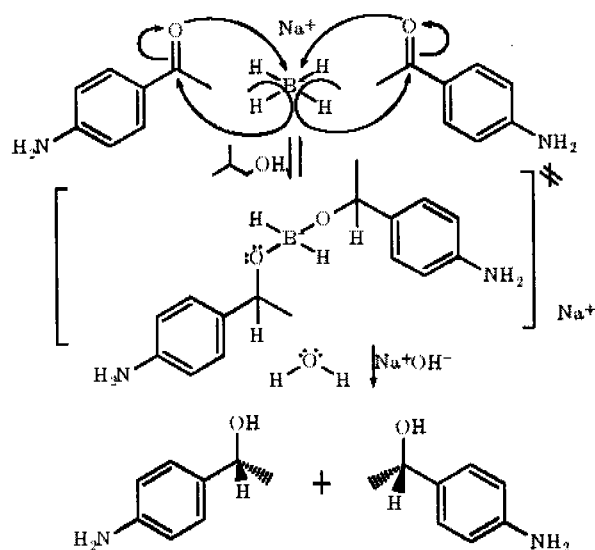


Figura 3.7: Mecanismo de reacción de la reducción de la 4-aminoacetofenona.

también para 2 protones. Además se observa una señal ancha cercana a 3.0 correspondiente a los protones unidos a heteroátomo.

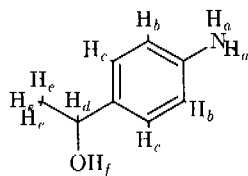


Figura 3.8: Tipos de protones de la 4-(1-hidroxiethyl)anilina

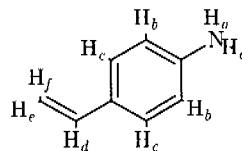


Figura 3.9: Tipos de protones de la 4-vinilanilina

La eliminación del grupo hidroxil en la 4-(1-hidroxietil)anilina es de tipo anitperiplanar utilizando como base la potasa en un medio inerte. (Fig. 3.10).

En IR en película obtenido de 4-vinilanilina (Fig. 4.9) se observa la banda de 3367.94 con un traslape de menor intensidad debidas a los enlaces N-H de una amina primaria, éstas son más pequeñas que en la 4-(1-hidroxietil)anilina. Se observan además bandas en 1620.01 y 1515.43 del anillo aromático. No se observan las bandas debidas a alcohol 1074.46, aparecen las bandas características de dobles ligaduras en 991.20 y 895.43. Se aprecia la banda de 831.89 de sustitución en para- del anillo aromático.

En  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  con unas gotas de DMSO de la 4-vinilanilina (Figs. 3.9 y 4.10) se observa la desaparición de señales debidas a protones de metilos de la 4-(1-hidroxietil)anilina y aparecen las señales de protones de doble ligadura: un doblete tripleteado en 5.0 correspondiente a  $\text{H}_e$  integrando para un protón; un doblete cuadrupteado en 5.49 correspondiente a  $\text{H}_f$ . No aparece el cuadrupte cerca de 4ppm debido al protón del carbinol, hay un doble de dobles a campo más bajo centrado en 6.57 ( $J_{de} = 10.8\text{Hz}$ ,  $J_{df} = 17.4\text{Hz}$ ) que corresponde al protón  $\text{H}_d$ ; sin embargo no es posible determinar la integración de estas señales por estar empalmadas con las señales de los protones aromáticos  $\text{H}_b$  con un multiplete en 6.68 ( $J_{bc} = 8.7\text{Hz}$ ,  $J_{bb} = 2.1\text{Hz}$ ). Para los protones  $\text{H}_c$  se observan las señales 7.19 ( $J_{cc} = 1.8\text{Hz}$ ,  $J_{cb} = 6.3\text{Hz}$ ) que integran para 2 protones.

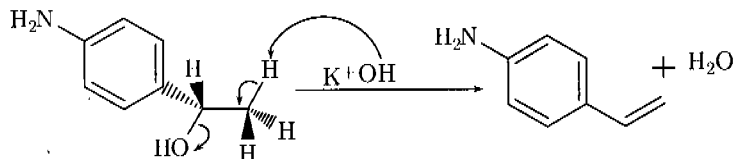
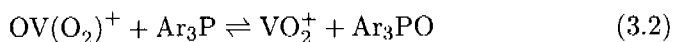
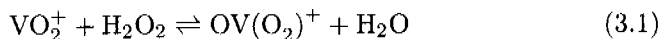
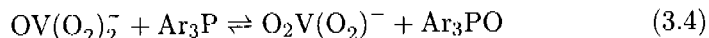
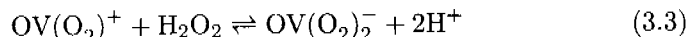


Figura 3.10: Mecanismo de reacción de eliminación en la 4-(1-hidroxietil)anilina.

Las reacciones propuestas para la síntesis de óxido de trifenilfosfina ya se han reportado [41] En medio ácido y a través de varias reacciones el óxido de vanadio (V) se convierte en ion monoperoxo y diperoxo. El monoperoxo en presencia de peróxido de hidrógeno es la especie que oxidará la trifenilfosfina regenerando óxido de vanadio (V).



Cuando las concentraciones de  $\text{OV}(\text{O}_2)^+$  descienden drásticamente el ion diperoxo oxidará trifenilfosfina,



En la obtención del óxido de trifenilfosfina se utilizó sólo la espectroscopía de IR para caracterizar la materia prima y el producto. Se obtuvo el IR de la trifenilfosfina (Fig. 4.12) en el que comparado con el reportado<sup>4</sup> (Fig. 4.11) coinciden las bandas características. En el IR obtenido del óxido de trifenilfosfina (Fig. 4.13) se observan bandas 3052.26 (insat. arom, m), 1436.82 (f), 1180.59 (P=O aromáticos, f), 1118.95 (f), 752.08 (f), 722.06 (f) y 695.68 (f) de anillo para- sustituido, 539.52 (f). La señal que permite la determinación del óxido es debida al enlace P=O.

Se obtuvo el IR del ácido tereftálico (Fig. 4.14) como referencia para compararlo con el obtenido del cloruro de tereftaloilo. En el IR del cloruro de tereftaloilo (Fig. 4.15) se observan bandas en 3099.36 (d), 3051.72 (d) de insaturaciones aromáticas. La señal de los grupos carbonilos se desplazó de 1678.68 en el ácido a 1726.12, las bandas anchas debidas a los grupos -OH del ácido carboxílico han disminuido. Se observa la banda de 854.38 de anillos aromáticos sustituidos en para-. A pesar de haberse sublimado el sólido para su purificación, con lo que se eliminaría el ácido tereftálico se observa una banda traslapada con 1678.68 que puede ser debida a la resonancia de Fermi característica de los cloruros de aroilo; además a la banda en 878.94 puede considerarse sobretono de tal señal.

En <sup>1</sup>H RMN del ácido tereftálico (Fig 4.16) se observa un singulete en 8.02 que integra para 4 protones y otra señal a campo bajo en 13.25 que integra para 2 protones, los del grupo carboxilo.

En <sup>1</sup>H RMN del cloruro de tereftaloilo (Fig. 4.17) se observa una señal fina e intensa en 8.260ppm; la señal reportada para los protones del ácido<sup>5</sup> aparecen en 8.11ppm.

### 3.2. Espectroscopía IR y <sup>1</sup>H RMN del monómero

Se realizó la espectroscopía de IR al monómero (Fig. 4.18). Se observan bandas en 3326.64 (m, amida), 3085.30, 2998.29 (Ar), 1911.87, 1814.39,

<sup>4</sup>IR's The Aldrich Library of FT-IR Spectra vol. 2 1a Ed.

<sup>5</sup>Sadtler Research Laboratories. Inc. 1969



1645.35, 1590.51, 1526.99 (f), 1326.01, 989.83, 901.12 (grupo vinílico), 835.24 (m, Ar. p-sustituido). No se observan bandas cercanas o traslapadas con la banda de carbonilos (1645.35) que indique la presencia del ácido ni de su cloruro en la banda de carbonilos ni su sobretono en 878.94. Se observan las bandas características de dobles ligaduras tanto de la 4-vinilanilina como del monómero pero no permiten identificarlas entre sí. Lo que permite distinguir las estructuras son las bandas de aminas y amidas, se observa una sola señal fina, intensa y sin traslapes de consideración, indicando también cierta pureza del producto.

En  $^1\text{H}$  RMN ref. DMSO 2.49ppm (Fig. 4.19) se observan señales en 5.17 ( $J_{ac}=11.1\text{Hz}$ ) asociadas con ( $\text{H}_a$ ); 5.76 ( $J_{bc}=17.7\text{Hz}$ ) relacionadas con ( $\text{H}_b$ ); 6.71 ( $J_{ca}=11.1\text{Hz}$ ,  $J_{cb}=17.7\text{Hz}$ ) para ( $\text{H}_c$ ) señales correspondientes a los protones de la doble ligadura. En la zona de aromáticos se encuentran la señal centrada en 7.87 referente a ( $\text{H}_e$ ) ( $J_{ef}=8.7\text{Hz}$ ), en 7.46 aparece la señal para ( $\text{H}_f$ ) ( $J_{fe}=8.7\text{Hz}$ ) y en 8.127 aparece una señal más intensa debida a ( $\text{H}_d$ ). Las integraciones se encuentran de la siguiente manera:  $\text{H}_a$  integra para dos, igual que  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ . Los protones  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_e$  y  $\text{H}_f$  integran para cuatro. Se observan señales cercanas a 2.49ppm del DMSO y del agua de hidratación alrededor de 3.230ppm.

La espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN confirmó que la 4-vinilanilina reaccionó; las señales de los protones  $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_f$  y  $\text{H}_d$  que aparecían más desplazadas hacia campo alto que las de  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$  del monómero desaparecieron. Sucedió lo mismo con las señales de los protones aromáticos de la 4-vinilanilina.

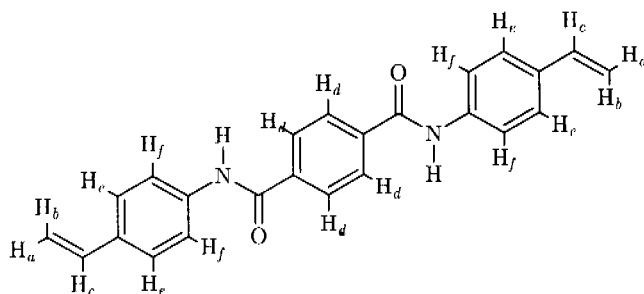
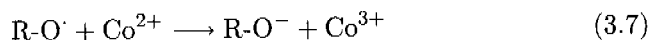
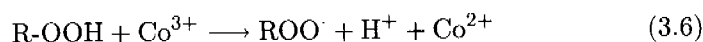
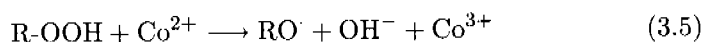


Figura 3.11: Asignación de los diferentes tipos de protones del monómero identificados a través de  $^1\text{H}$  RMN.

### 3.3. Polimerizaciones

Para la obtención de la poli(N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxi-amida) se probaron distintos métodos de polimerización así como tres generadores de radicales libre diferentes; de cada uno se realizó la espectroscopía de IR y en algunos casos un experimento de  $^1\text{H}$  RMN para seguir el proceso de polimerización en cada reacción.

Un mecanismo probable de reacción se ha propuesto con anterioridad [84], que no considera las diferentes especies de peróxido de metil etil cetona [85] con una relación molar de 0.02 en que el  $\text{Co}^{2+}$  provisto por los quelatos de octoato o de naftenato reacciona con el peróxido para formar radicales (Ec. (3.5)). Sin embargo, el  $\text{Co}^{3+}$  puede retardar el proceso reaccionando con los radicales antes formados tanto del peróxido como del polímero en crecimiento, (ec. (3.7)). Cuando las concentraciones de  $\text{Co}^{2+}$  descienden drásticamente ocurre la reacción de reducción del  $\text{Co}^{3+}$  (Ec. (3.6)).



Se compararan los espectros de IR del monómero (Fig. 4.18), de los productos obtenidos mediante las diferentes polimerizaciones probadas en este trabajo: UV (Fig. 4.20), mediante aplicación de calor (Fig. 4.21) y en disolución (Figs. 4.22 y 4.23).

Los cambios más visibles en IR entre la polimerización térmica, con UV y el monómero es la aparición de bandas cerca de 2900 se deben a la aparición de metilenos de la cadena polimérica.

En el caso de las polimerizaciones en disolución las bandas de metilenos no son tan intensas como en las polimerizaciones anteriores, ni tampoco el engrosamiento de la banda de animas observado en las polimerizaciones anteriores. La zona de huellas digitales no proporciona mucha información. Las señales debidas a dobles enlaces carbono-carbono que en el monómero aparecen en 900 y 990 han cambiado su relación de intensidad de %T, la señal cercana a 990 ha disminuido ligeramente fenómeno que no se observa en las polimerizaciones anteriores.

Se realizaron experimentos de  $^1\text{H}$  RMN disolviendo la muestra en DMSO caliente únicamente a los productos obtenidos de las polimerizaciones en disolución utilizando peróxido de benzoilo o de metil etil cetona (*PMEK*)

debido a que en los otros dos procesos se obtenían cantidades de producto insuficientes para este tipo de experimentos.

En ambas polimerizaciones se observan las señales del DMSO y del agua de hidratación cerca de 2.49 y 3.2–3.4ppm. En el caso de la polimerización con peróxido de benzoilo no se aprecian las señales debido a la gran cantidad de especies poliméricas presentes, por lo que este espectro no se incluyó.

En la polimerización con PMEK se observan (Fig.4.24) dos multipletes uno centrado en 1.88 y el otro centrado en 2.16 y pueden deberse a metilenos y metinos de la cadena alquílica. Ya que estas señales no aparecen en el espectro del monómero y sí en los espectros obtenidos mediante los dos métodos de polimerización sugieren la presencia de grupos metileno y metino en la cadena del polímero.

En la zona de aromáticos de ambos tipos de polimerización aparecen señales muy cercanas a los protones  $H_e$ ,  $H_f$  y  $H_d$  características del monómero. Se observan además las siguientes señales: un doblete en 7.29 ( $J = 9.0\text{Hz}$ ), otro en 7.47 ( $J = 9.0\text{Hz}$ ), otro en 7.78 ( $J = 8.1\text{Hz}$ ) y varias señales entre 7.9 y 8.2. Este traslape de señales puede deberse a dos situaciones: la primera sugiere que los ambientes químicos de los protones aromáticos han cambiado debido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, los ambientes electrónicos de los protones ya no sólo se ven afectados por el acoplamiento con sus vecinos estructurales más aun serán afectados por los ambientes de protones cercanos espacialmente.

En el primer caso, los 4 protones  $H_e$  y los 4  $H_f$  del monómero tienen ambientes similares, después de polimerizar hay que considerar el grado de polimerización para interpretar las señales: si el monómero polimeriza por los grupos vinilo, el ambiente cambiará similarmente para  $H_e$  y  $H_f$ , sin embargo si sólo polimeriza uno de los grupos vinilo sólo dos protones de cada tipo cambiarán y dos permanecerán sin cambios significativos. Más aun, el grado de entrecruzamiento influye en el ambiente electrónico de cada núcleo. El grado de perturbación del ambiente químico de cada núcleo será proporcional al grado de entrecruzamiento. El ambiente electrónico de  $H_e$  se desplazará hacia campo alto debido al efecto inductivo que ejercen los metilenos de la cadena alifática. En el segundo caso las señales pueden deberse a los protones de la materia prima, sin embargo los traslapes aparecen entre la señal de  $H_d$  y  $H_f$  y cerca de  $H_e$ .

En el espectro de polimerización con PMEK las integraciones de los protones  $H_a$ ,  $H_b$  y  $H_c$  del monómero son para un protón cada una. Las señales en la zona de aromáticos se encuentran traslapadas y por tanto los datos de integraciones no son consistentes. Con referencia en estos protones y sus integraciones, el quintuplete integra para dos. El triplete integra para

tres protones. Ya que estas deberían integrar para el doble se concluye que hay una proporción 2:1 polímero/monómero.

### 3.4. Termogravimetría

Se tomaron muestras de algunas fibras comerciales para comparar las propiedades obtenidas con el material sintetizado en este trabajo. A estas fibras se les realizó análisis termogravimétrico (*TG*). En la tabla 3.1 se muestra una relación de las muestras tomadas y su clave de indentificación<sup>6</sup>. Las temperaturas de trabajo son de 25 a 1 000°C. En la mayoría de los casos se realizaron experimentos de termogravimetría en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) y en aire.

Tabla 3.1: Relación de muestras de fibras comerciales.

Fibra	Clave	Descripción
Forro Nomex	2	Fibra color azul con capitoneado Q9
Nomcx IIIA	8	7.5 oz. Amarillo
Nomcx IIIA	9	7.5 oz. Negro
PBI Gold	10	7.5 oz. Dorado

En análisis térmico diferencial (DTA) de fibras de Kevlar se observa un pico endotérmico usualmente entre 400°C y 550°C. La pérdida de peso, en análisis termogravimétrico en gas inerte empieza a los 425°C para muchas aramidas aunque otras (rod-like aramids) en 550°C.

Se comentarán primero los resultados de termogravimetría en aire obtenidos de las fibras existentes y posteriormente los obtenidos tanto del monómero como del polímero sintetizado.

El termograma de la fibra 2 (Fig. 4.25) se observan pérdidas de 6 y 11 % en masa a 300°C y 440°C respectivamente antes de la descomposición de la fibra entre los 540 y 560°C. En el análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) muestra un comportamiento de resistencia a la temperatura aceptable hasta unos 50°C aproximadamente antes de su descomposición.

En el caso de la fibra 8 (Fig. 4.26) su termograma muestra dos pérdidas de masa, una de 4.6 % y otra de casi 10 % a 300°C y cerca de 420°C respectivamente; la descomposición ocurre a los 560°C. Igual que la fibra 2 ésta presenta un comportamiento de resistencia térmica aceptable hasta temperaturas cercanas a su descomposición.

<sup>6</sup>A la fibra de nomex se le desprendió el capitoneado y se trabajó con la fibra

La fibra 9 (Fig. 4.27) en su termograma muestra sólo una pérdida de 8.4% cerca de 420°C antes de su descomposición en 560°C. El comportamiento térmico de esa fibra es similar a las dos anteriores: aceptable hasta cerca de su descomposición.

El análisis termogravimétrico de la fibra 10 (Fig. 4.28) muestra solamente su descomposición cerca de los 560°C sin ninguna pérdida de masa antes. Su DTA muestra un comportamiento más estable que las otras tres fibras en un intervalo de temperatura similar hasta antes de su descomposición.

En el análisis del monómero en aire se observa una ligera ganancia de masa desde los 311.48°C para después ocurrir la descomposición a partir de los 472.36°C y su máximo cerca de los 510°C. La estabilidad térmica muestra un aumento de la temperatura prácticamente constante hasta los 600°C. En atmósfera de nitrógeno se observa una ligera ganancia de masa y dos pérdidas considerables que inician a los 476.85°C y la descomposición a los 510.29°C. La estabilidad térmica es muy similar en ambas atmósferas. Estas ganancias pueden ser oxígeno que reaccionó con las dobles ligaduras.

El análisis termogravimétrico realizado con la poli(N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida) en aire (Fig. 4.29) sintetizada en este trabajo muestra una pérdida de masa del 6% a los 251.49°C y su descomposición a los 438.19°C. El comportamiento térmico que presenta es mejor que aquel presentado por las fibras comerciales antes mencionadas ya que se mantiene estable hasta después de su descomposición. En atmósfera de nitrógeno (Fig. 4.30) la misma muestra gana masa en dos etapas previas a su descomposición, las ganancias son de 10 y 12% a los 138.02°C y 255.03°C respectivamente, mientras que la descomposición ocurre a los 440.22°C, perdiendo alrededor de 46%. La estabilidad térmica asciende constantemente aun después de su descomposición a los 600°C.

### 3.5. Espectrometría de masas

#### FAB

Mediante la espectrometría de masas tradicional no es posible determinar el peso molecular de compuestos de alto peso y para librar este inconveniente se han desarrollado diferentes técnicas como lo es el FAB y el electrospray.

En las pruebas de bombardeo con átomos rápidos acoplado a espectrometría de masas *FAB-MS* utilizando alcohol 3-nitrobenzílico como matriz (Fig. 4.31) realizadas a la 4-vinilnilina (PM 119.1659g/mol) (Fig. 4.32) y a la N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida (Fig. 4.33) se obtienen los siguientes datos.

Para la 4-vinilanilina aparece el ion molecular 119 además del ion M+1, 120; un pico en 238 m/z que corresponde a un dímero. Se observan dos picos 105 y 210m/z, el primero se relaciona con 4-vinilanilina menos el metileno del grupo vinilo; mientras que el segundo al dímero menos un metileno del grupo vinilo. En el caso del monómero observa un pico correspondiente al peso molecular (PM 368.4236g/mol) menos un protón, en 367m/z y un pico en 314 m/z que corresponde a la pérdida de los dos grupos vinílicos de la molécula entre los más importantes.

### ESI-MS

Se realizaron experimentos de electrospray acoplado con espectrometría de masas *ESI-MS* ó *ES-MS* a la 4-vinilanilina, al ácido tereftálico, al monómero y al polímero obtenido en disolución con PMEK y naftenato de cobalto. Los parámetros de adquisición para la 4-vinilanilina y del ácido tereftálico son similares entre sí, mientras que las del monómero y del polímero también son similares entre sí y se muestran dos de ellos en el apéndice B (Figs. 4.34 y 4.35). como referencia de la técnica e interpretación del los datos de ESI-MS se consultaron algunos tutoriales interesantes [86] [87] [88].

Como referencia se obtuvo la espectrometría de la 4-vinilanilina y del ácido tereftálico, las cuales se interpretarán primero para compararlas posteriormente con la obtenidas del monómero y del polímero. En la espectrometría de la 4-vinilanilina (Figs. 4.36 y 3.12) el pico base es 223.0m/z asociado con (Fig. 3.12a), el pico 120m/z está asociado con (Fig. 3.12b) y el pico 252m/z asociado con (Fig. 3.12c).

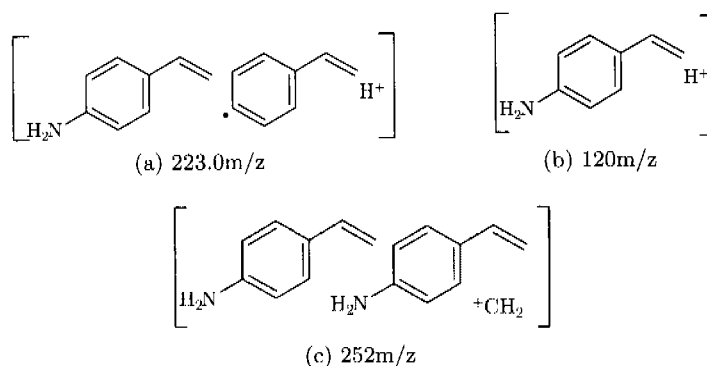


Figura 3.12: Estructuras propuestas de la 4-vinilanilina asociadas con algunos m/z

Para el ácido tereftálico (Figs. 4.37 y 3.13) se observa el pico base 219.0m/z asociado con (Fig 3.13a), el pico 130m/z asociado con (Fig. 3.13b), el pico 153m/z relacionado con el cúmulo (Fig. 3.13c) y el pico 235.0m/z asociado con (Fig. 3.13d).

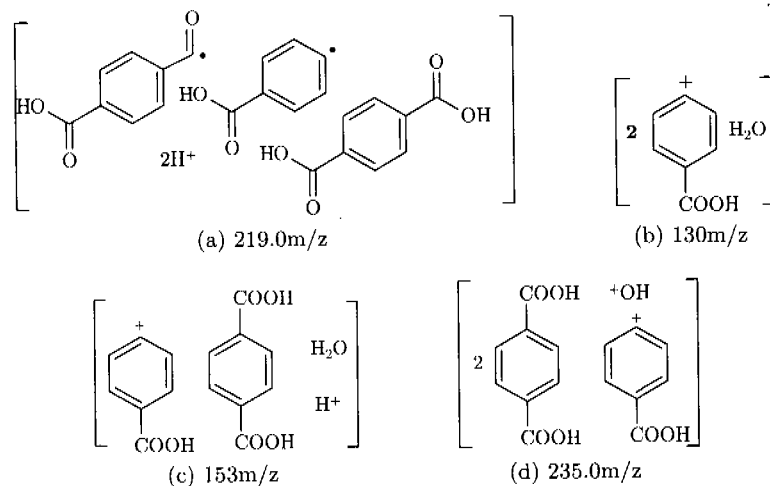


Figura 3.13: Estructuras propuestas del ácido tereftálico con algunos m/z

En la espectrometría de masas de electrospray obtenida del monómero (Figs. 4.38, 4.39 y 3.14) se asocian los siguientes picos a ciertas estructuras: 222.1 m/z que es el pico base a (Fig 3.14a), el m/z 394.2 asociado con (Fig 3.14b), el pico 521.4m/z asociado con (Fig 3.14c).

En el ESI-MS del polímero (Figs. 4.40, 4.41, 4.42 y 3.15) no se observa el m/z de 222.1; ahora el pico base es 521.4m/z. Algunos m/z vuelven a aparecer, 394.2, 450.3, 469, 479, 493, 626.4 y 808.5; probablemente asociados con las mismas estructuras encontradas con el monómero; sin embargo las intensidades relativas han cambiado. Aparecen los m/z 231.0, 330.2, 726.5. La aparición de estos picos, el cambio de intensidades relativas y el cambio de pico base en la gráfica sugieren la ocurrencia de reacción; sin embargo mediante ESI-MS con alto voltaje no es posible determinar el grado de polimerización debido a la fragmentación que no permite observar la familia de picos de una especie.

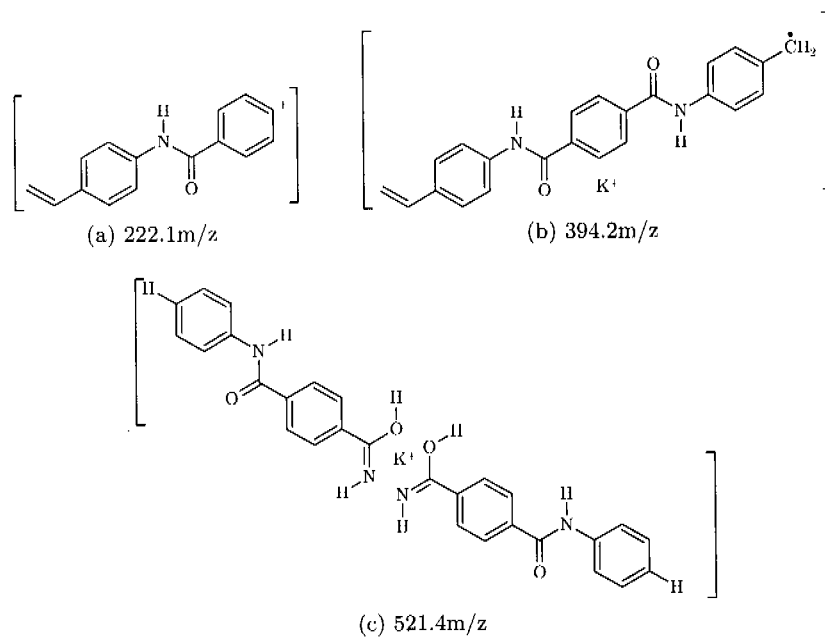


Figura 3.14: Estructuras propuestas del monómero con algunos m/z

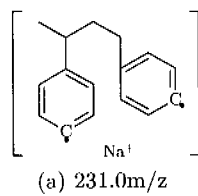


Figura 3.15: Estructuras asociadas del polímero con algunos m/z



## Capítulo 4

# Conclusiones

En este trabajo se obtuvo el monómero de la poli(N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida) mediante tres métodos de polimerización diferentes.

Para obtener este monómero se sintetizaron varios intermediarios. Por un lado, para obtener la 4-vinilanilina a partir de la anilina se sintetizó la acetanilida, la 4-acetoacetanilida, la 4-aminoacetoacetofenona, la 4-acetofenona y la 4-(1-hidroxietil)-anilina. En la obtención del cloruro de tereftaloilo de manera cuantitativa se preparó el óxido de trifenilfosfina, que sirve como catalizador en la cloración del ácido tereftálico. Todos los intermediarios fueron caracterizados mediante las técnicas de caracterización y de espectroscopía tradicionales. (p.f., p.cb., IR.  $^1\text{H}$  RMN).

Se realizaron tres tipos de polimerizaciones; térmica, con radiación UV y en disolución y se utilizaron diferentes iniciadores como lo son la benzofenona, el peróxido de metil etilcetona y el peróxido de benzoilo. De los tres tipos de polimerización la realizada en disolución utilizando peróxido de benzoilo y el agente acelerador naftenato de cobalto se obtuvieron los mejores resultados de polimerización.

Para la determinación del polímero se utilizó el FAB y el electrospray acoplado con espectrometría de masas. La resonancia magnética nuclear muestra señales débiles que sugieren la presencia del polímero sin embargo no es muy confiable ya que el polímero y el monómero tienen señales muy similares. Gracias al ESI-MS se pudieron observar cambios en los patrones de fragmentación de ambas moléculas debidos a cambios en la estructura; esto es, la polimerización de los grupos vinílicos.

Se determinó el comportamiento del monómero y del polímero obtenidos y se compararon con las de algunas fibras comerciales existentes. Aunque el

material sintetizado en este trabajo descomponc a una temperatura ligeramente menor que las fibras comerciales, tiene varias ventajas, una de ellas es que se obtiene un monómero polimerizable, el cual es fácil de almacenar, transportar y manejar por lo que no se requieren dispositivos distintos a los convencionales para su utilización, reduciendo así costos de operación en las plantas de producción.

Por otro lado, las materias primas son de bajo costo y fáciles de conseguir. La ruta sintética propuesta es menos riesgosa respecto a la fabricación de kevlar o nomex evitando el uso de ácidos minerales concentrados para disolver y extruir fibras. Con una optimización posterior del proceso también se podrán fabricar recubrimientos.

La polimaida sintetizada en este trabajo tiene una resistencia a las altas temperaturas menor a las fibras comerciales, pero a diferencia de éstas el proceso de fabricación es menos engorroso y las materias primas son más fáciles de conseguir, por lo que el objetivo plantado se alcanzó con satisfacción.

Parte I  
Apéndice A

#### 4.0.1. Síntesis de 4-(1-hidroxietil)anilina

Hay reportados diversos métodos para reducir cetonas al respectivo alcohol: utilizando  $\text{NaBH}_4$  [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [37] [40], sílica gel [53], alúmina [54], reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley y variantes [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61], con  $\text{LiBH}_4$  [62], algunos procedimientos que comentan la transformación desde la cetona al alqueno [52] [38] entre otros [63] [64] [65] [66].

#### 4.0.2. Síntesis de 4-vinilanilina

También llamado 4-aminoestireno, es un intermediario importante en la industria de polímeros [79] [80] [81], por lo que hay muchos métodos de síntesis del monómero a partir de diversas materias primas [68] [69] [70] [71].

#### 4.0.3. Síntesis de cloruro de tereftaloilo

Los primeros intentos por obtener cloruro de tereftaloilo fueron haciendo reaccionar ácido tereftálico directamente con el cloruro de tionilo sin resultados [72]. Se descubrió que la DMF ayuda a codisolver al ácido [73], pero es difícil de separar al momento de la purificación [74]. El fosgeno también es ampliamente utilizado para clorar ácidos [76] al igual que el ácido sulfónico [75], entre otros [78], pero los procedimientos que mejores resultados dieron fueron de la ref. [77] y utilizando óxidos de trifenilfosfina [74].

Se probó una síntesis utilizando DMF como codisolvente: Acondicionar un matraz de bola de tres bocas con un refrigerante en posición de reflujo, un termómetro y un embudo de adición. Pesar 0.1mol (16.6132g) de ácido tereftálico y colocarlos en el matraz. Adicionar 26mmol (1.91ml) de DMF seca y un agitador magnético. En el embudo de adición se colocan 58ml de cloruro de tionilo que se adicionan gota a gota. Mantener la temperatura entre 70 y 100°C y con agitación vigorosa hasta que se torne transparente. (2h aprox.) Pasado este tiempo, se elimina el cloruro de tionilo mediante destilación a presión reducida y luego se muele ligeramente el sólido para colocarlo en un desecador por 2 días. El sólido obtenido se sublima para recuperar cloruro de tereftaloilo considerablemente puro, cristales en forma de aguja de color blanco con p.f. 79-80°C.

#### 4.0.4. Síntesis de N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida

En esta síntesis se colocan en un matraz de bola de dos bocas 0.924mmol (0.18777g) de cloruro de tereftaloilo y 0.369mmol (0.5000g) de 4-aminoacetofenona, un agitador magnético y 30ml de hexano. Se acondiciona un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición. Se dejan a reflujo. El avance de reacción se sigue mediante c.c.f hex:AcOEt 1:1 hasta que desaparezca la 4-aminoacetofenona. Terminada la reacción (1h aprox.), se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se filtra recuperando el producto crudo al que se le agregan 10ml de NaOH al 5% y se vuelve a filtrar. El filtrado se neutraliza recuperando ácido tereftálico; y el sólido se lava con AcOEt. Los lavados se llevan a sequedad para recuperar 4-aminoacetofenona. La N,N'-bis-(4-acetilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida cruda se purifica mediante recristalización por par de disolventes DMSO caliente/agua. Se obtienen 25.7mg de un polvo color beige que descomponen arriba de 300°C.

La conversión de los grupos 4-acetilfenil a 4-(1-hidroxietil) se lleva a cabo con borhidruro de sodio en 2-metilpropanol [40]. Colocar en un matraz de bola 0.713mmol (0.2627g) de N,N'-bis-4-acetilfenil-1,4-bencendicarboxiamida, 1.783mmol (0.0674g) de borohidruro de sodio y piedras de ebullición y 5ml de 2-metilpropanol. Colocar la reacción a reflujo por media hora. Enfriar a temperatura ambiente la mezcla de reacción. Adicionar 10ml de NaOH al 5% para hidrolizar el éster de borato formado. Adicionar 10ml de agua y filtrar. El sólido se seca y el filtrado se neutraliza. La reacción de eliminación se lleva a cabo mediante una reacción en estado sólido con sílica gel [53].

Las características de la sílica utilizada: área de 675m<sup>2</sup>/g, volumen del poro: 0.68cm<sup>3</sup>/g, grado 10181, 35-70 mesh. 4.0nm. Se colocan 3.0000g de ácido p-toluensulfónico en 20 ml de acetona, ésta mezcla se adiciona a 100g de sílica gel en agitación. Se agita por 1h y después se seca en el rotavapor, ya seca, se reporta su tiempo de vida como largo. Se colocan en un matraz de bola 0.0415mmol (0.0168g) de N,N'-bis-[4-(hidroxietil)fenil]-1,4-bencendicarboxiamida. y 0.0200g de sílica gel preparada, 2.8ml de tolueno y un agitador magnético. Se coloca a reflujo la reacción 18h. Terminada la reacción se filtra la mezcla de reacción y se extrae el producto con DMSO caliente y se precipita con agua fría. Se recupera un sólido color amarillo.

**Parte II**  
**Apéndice B**

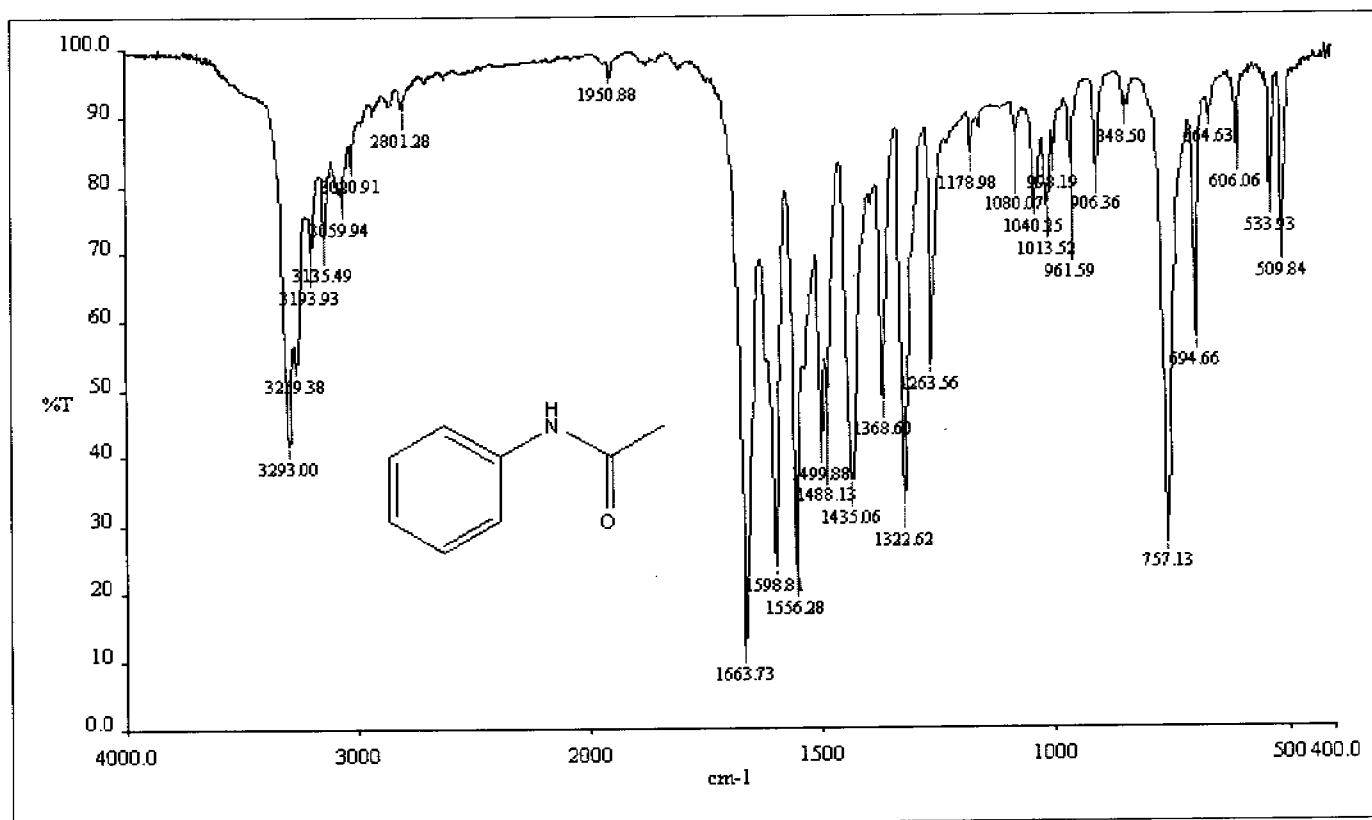


Figura 4.1: Espectro de infrarrojo de la acetanilida.

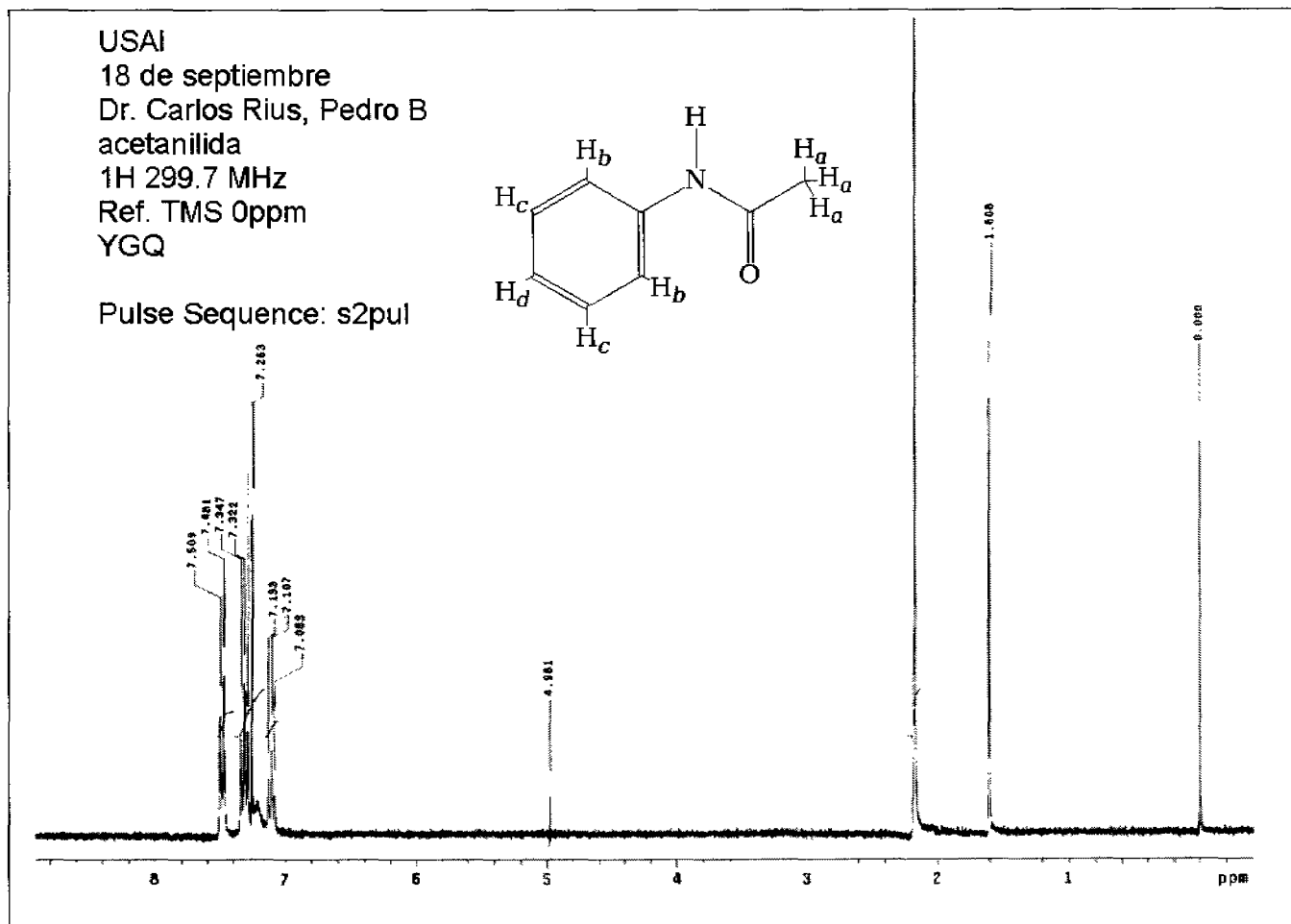


Figura 4.2: Espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN de la acetanilida.



USAI  
12 de abril de 2005  
Dr. Carlos Rius, Pedro Bazán  
PB1aPB16/CDCl3  
1H 299.9 MHz  
YGQ

Pulse Sequence: s2pul

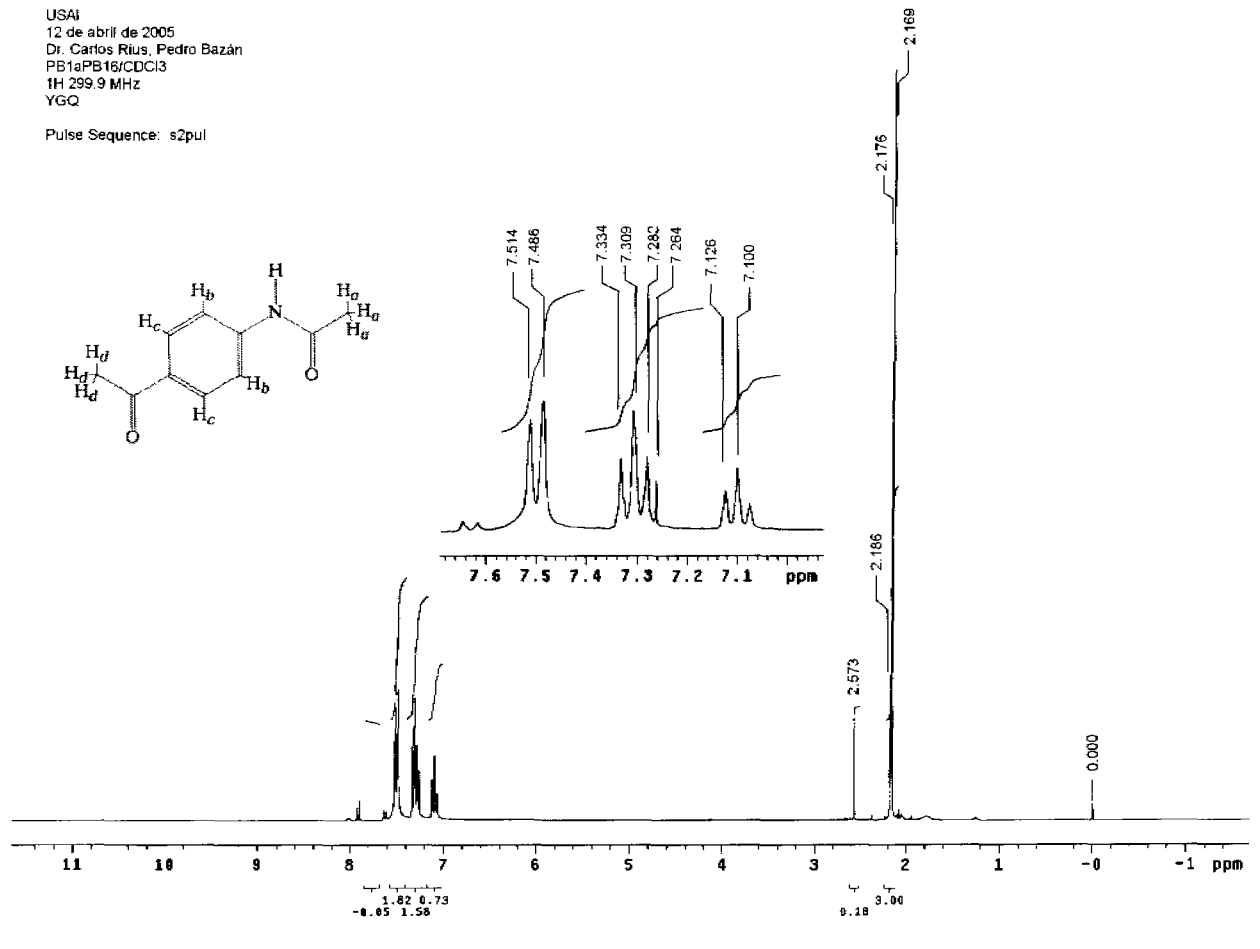


Figura 4.3: Espectroscopía de <sup>1</sup>H RMN de la 4-acetamidoacetofenona.

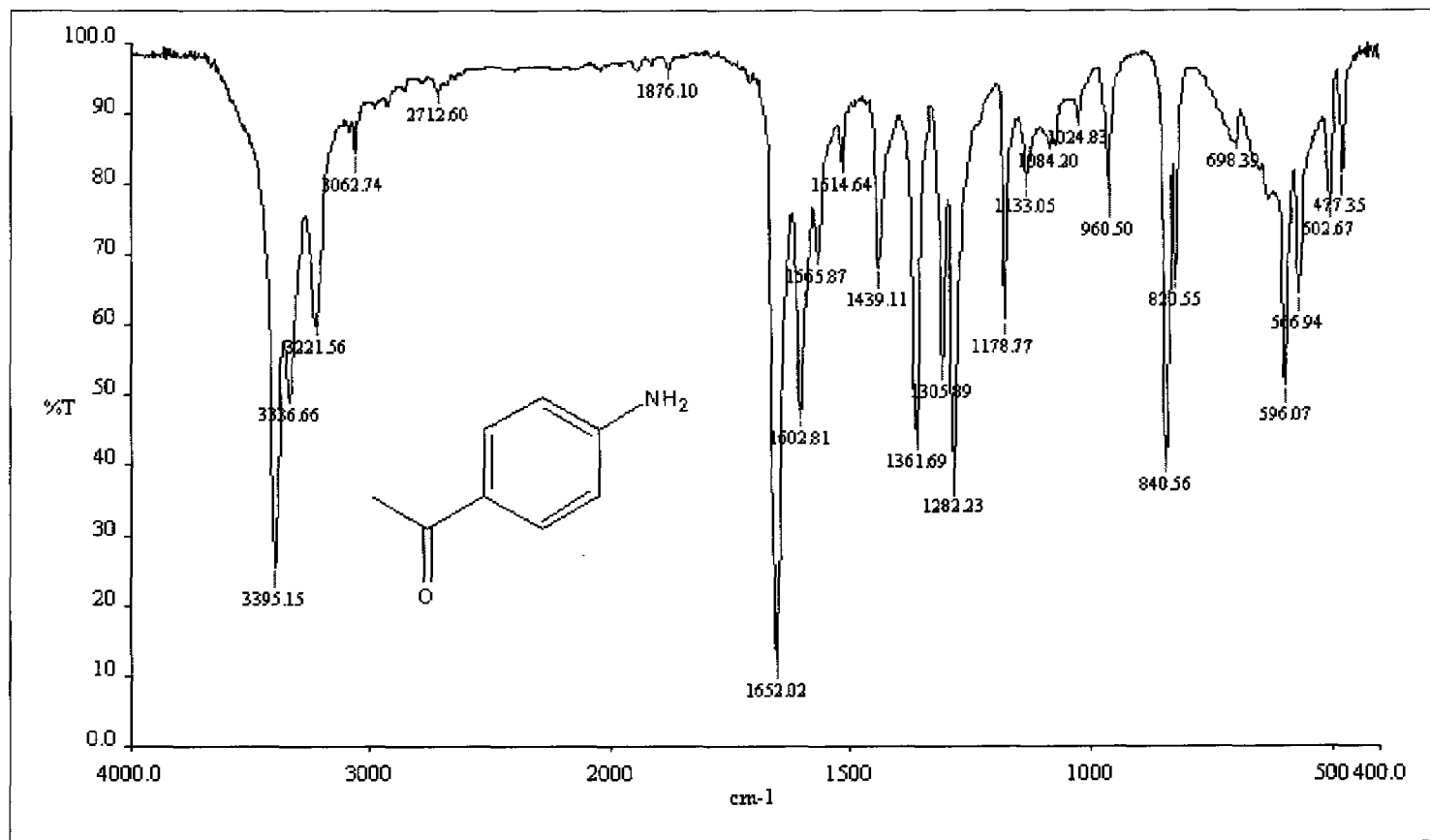


Figura 4.4: Espectro de infrarrojo de la 4-aminoacetofenona.

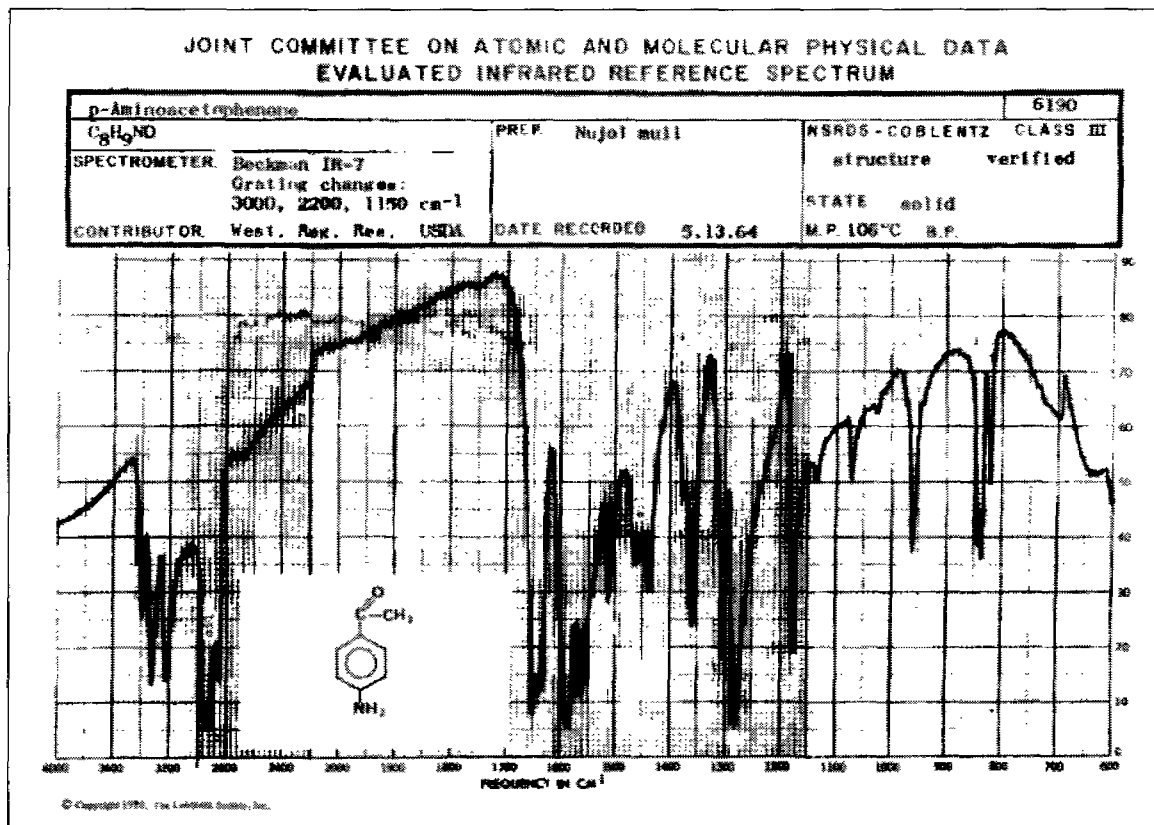


Figura 4.5: Espectro de infrarrojo reportado de la 4-aminoacetofenona.

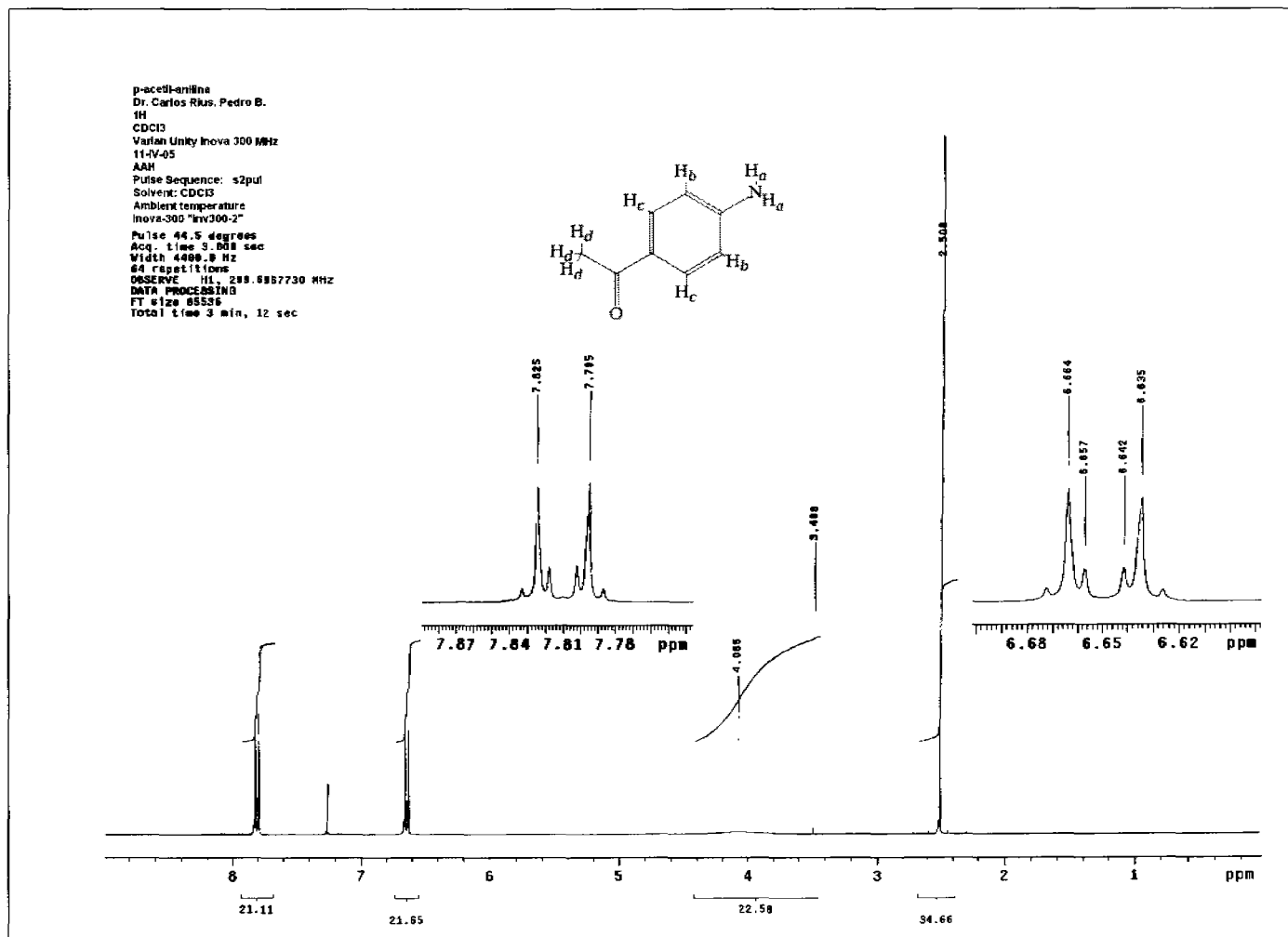


Figura 4.6: Espectroscopía de <sup>1</sup>H RMN de la 4-aminoacetofenona.

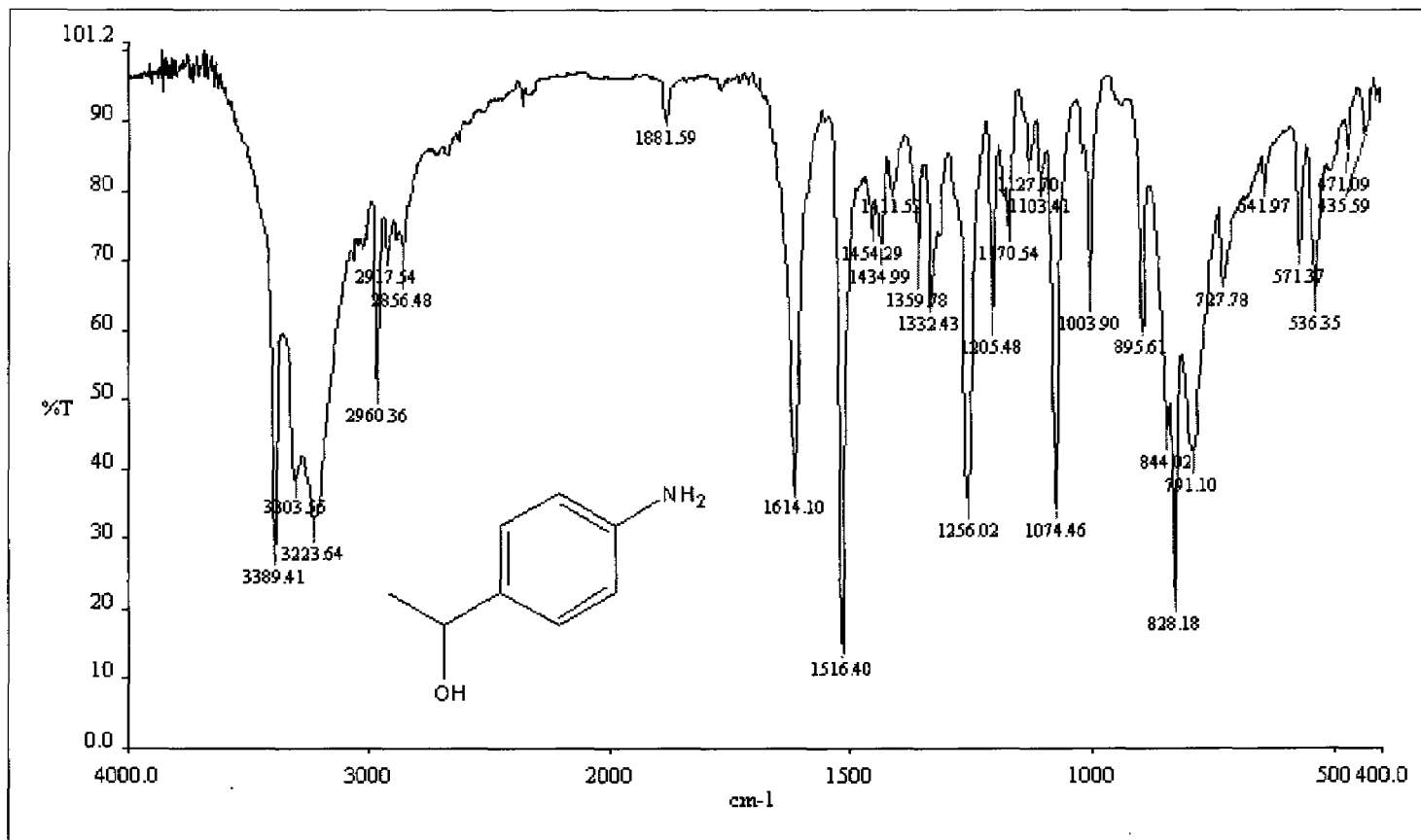


Figura 4.7: Espectro de infrarrojo de la 4-(1-hidroxiethyl)anilina.

USAI  
16 de agosto de 2005  
Dr. Carlos Rius, Pedro Bazán  
P2PB-S1/CDC13  
1H 299.7 MHz  
Ref. TMS 0 ppm  
YDQ  
Pulse Sequence: s2pul

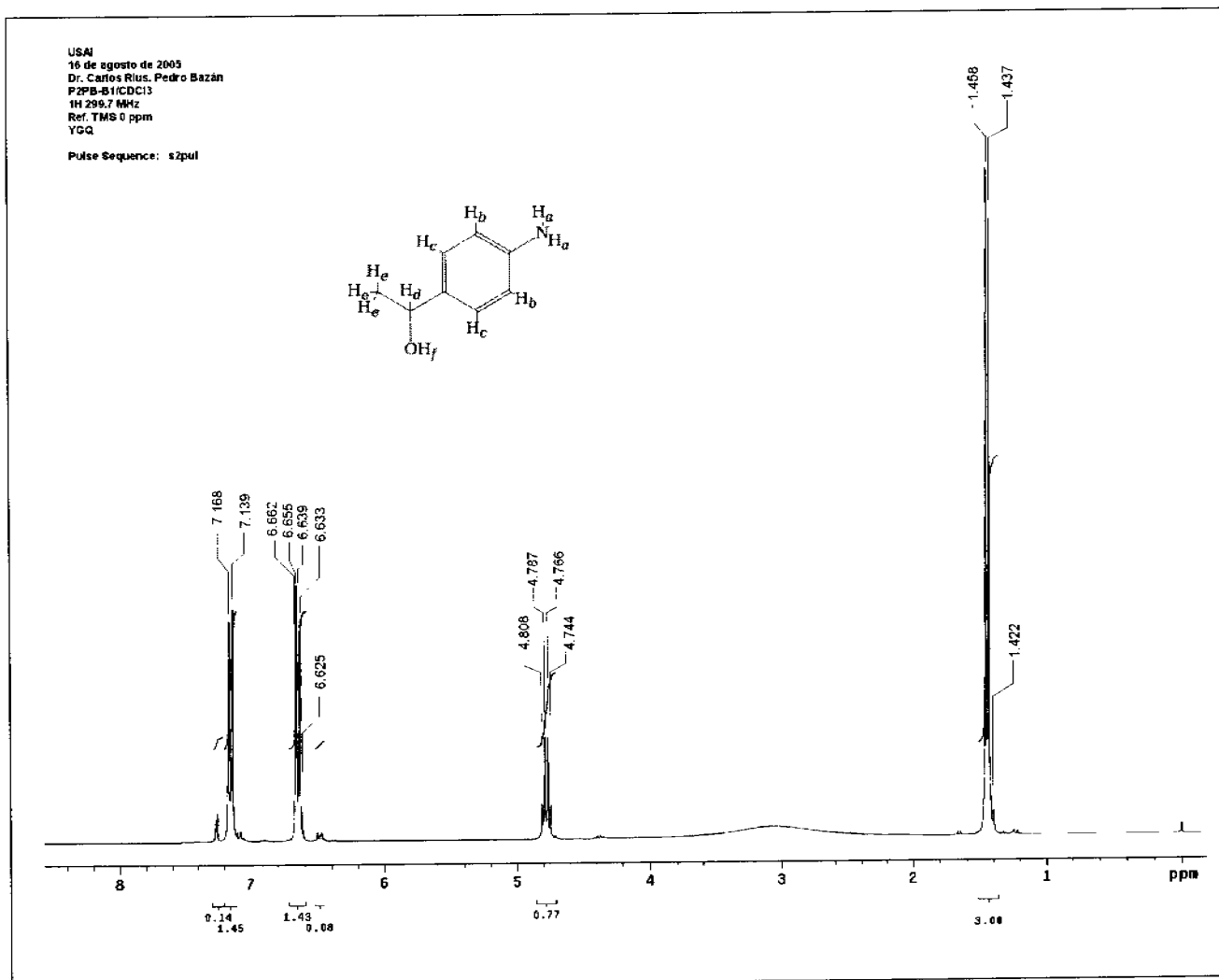
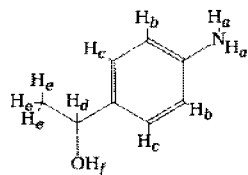


Figura 4.8: Espectroscopía de <sup>1</sup>H RMN de la 4-(1-hidroxietil)anilina.

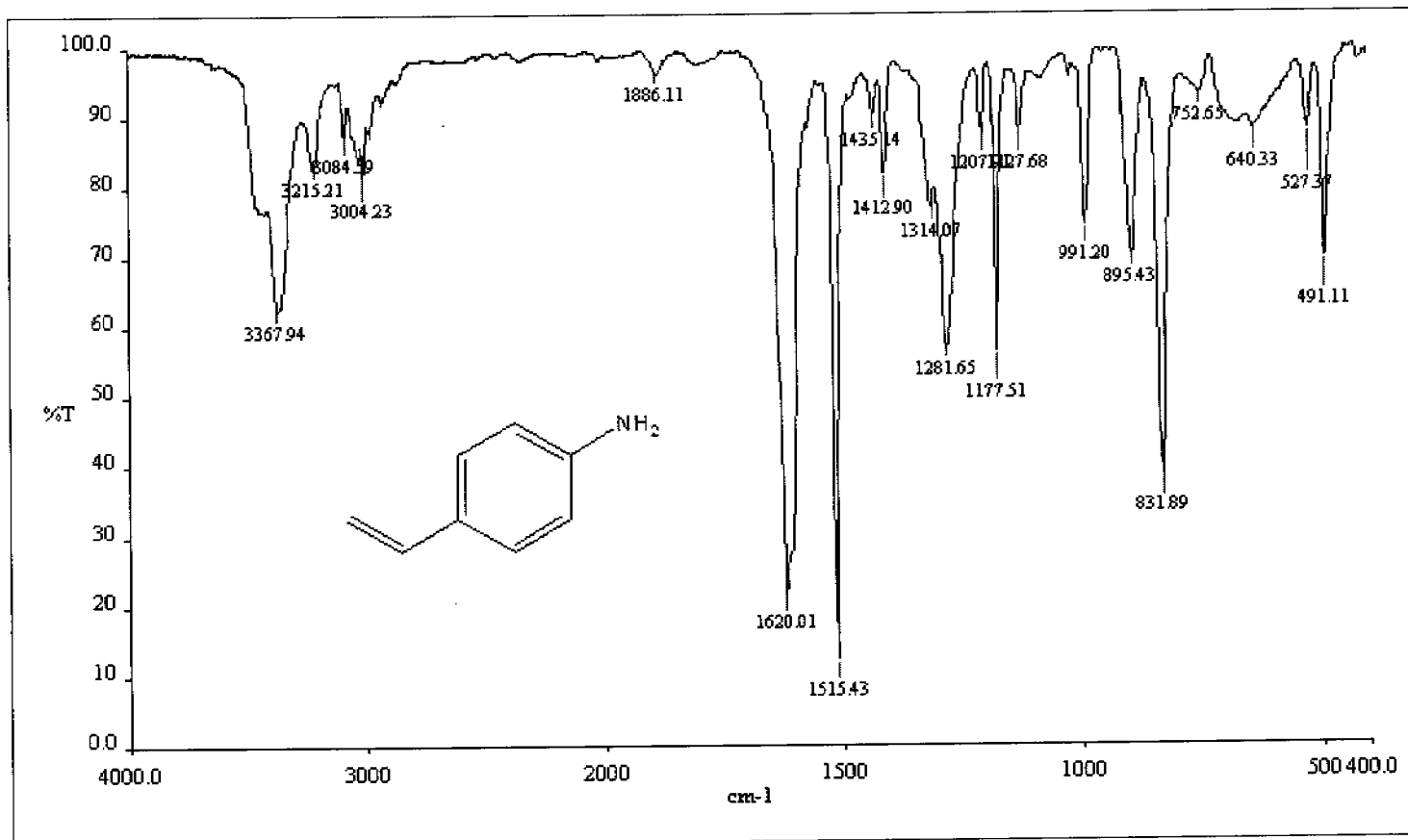


Figura 4.9: Espectroscopía de infrarrojo de la 4-vinilanilina.

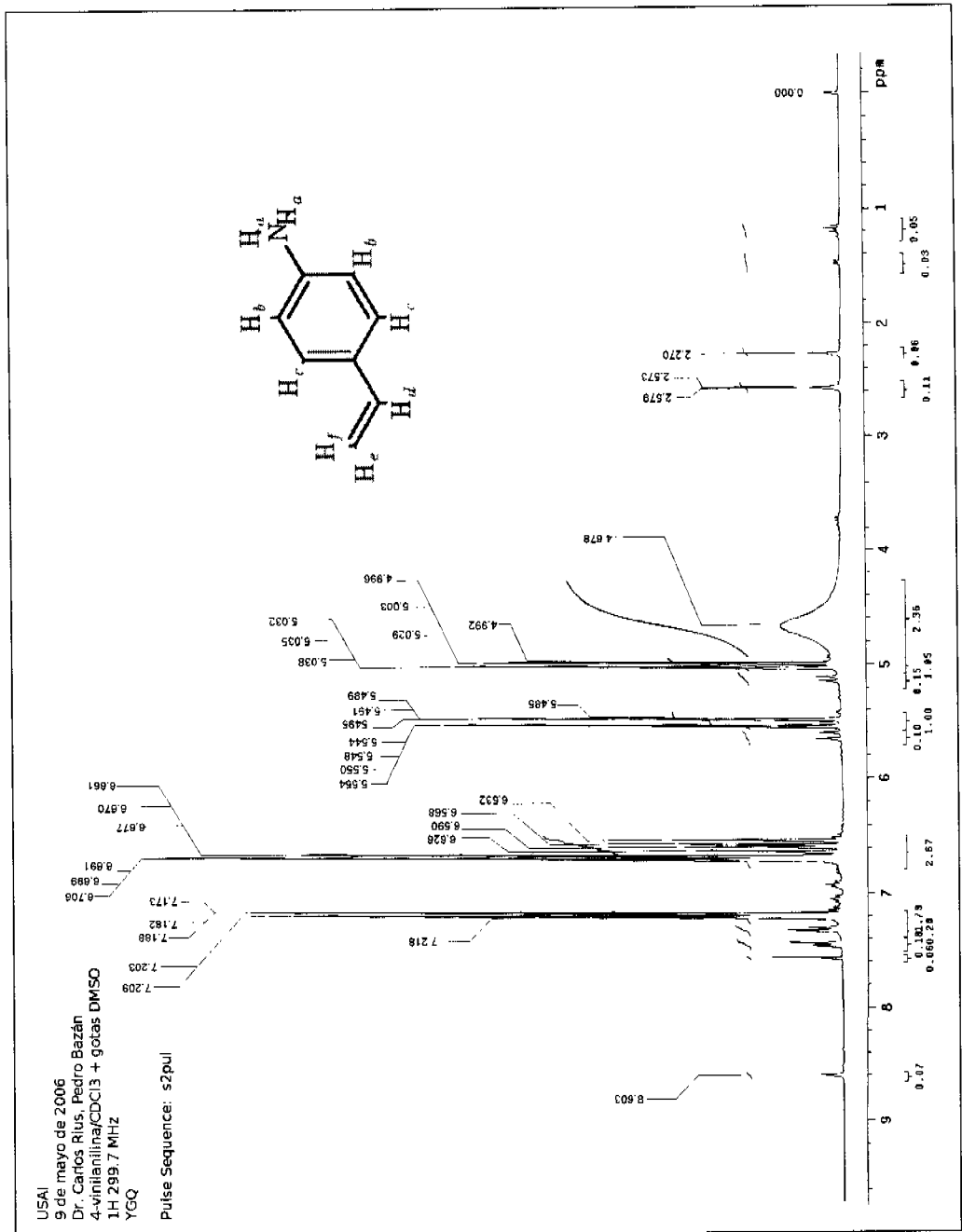


Figura 4.10: Epectroscopía de <sup>1</sup>H RMN de la 4-vinilanilina.



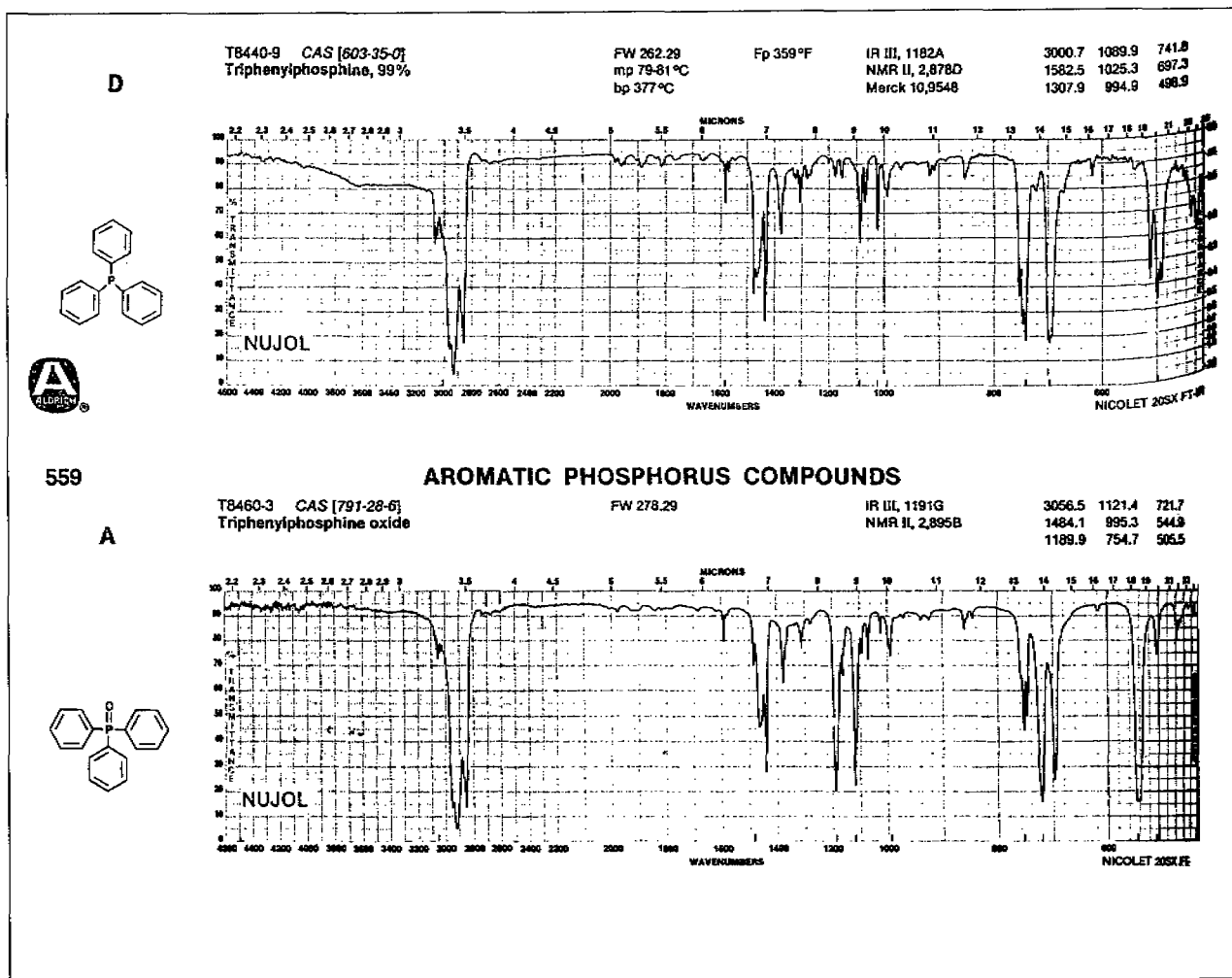


Figura 4.11: Espectroscopía de IR de la trifenisfosfina y de su óxido

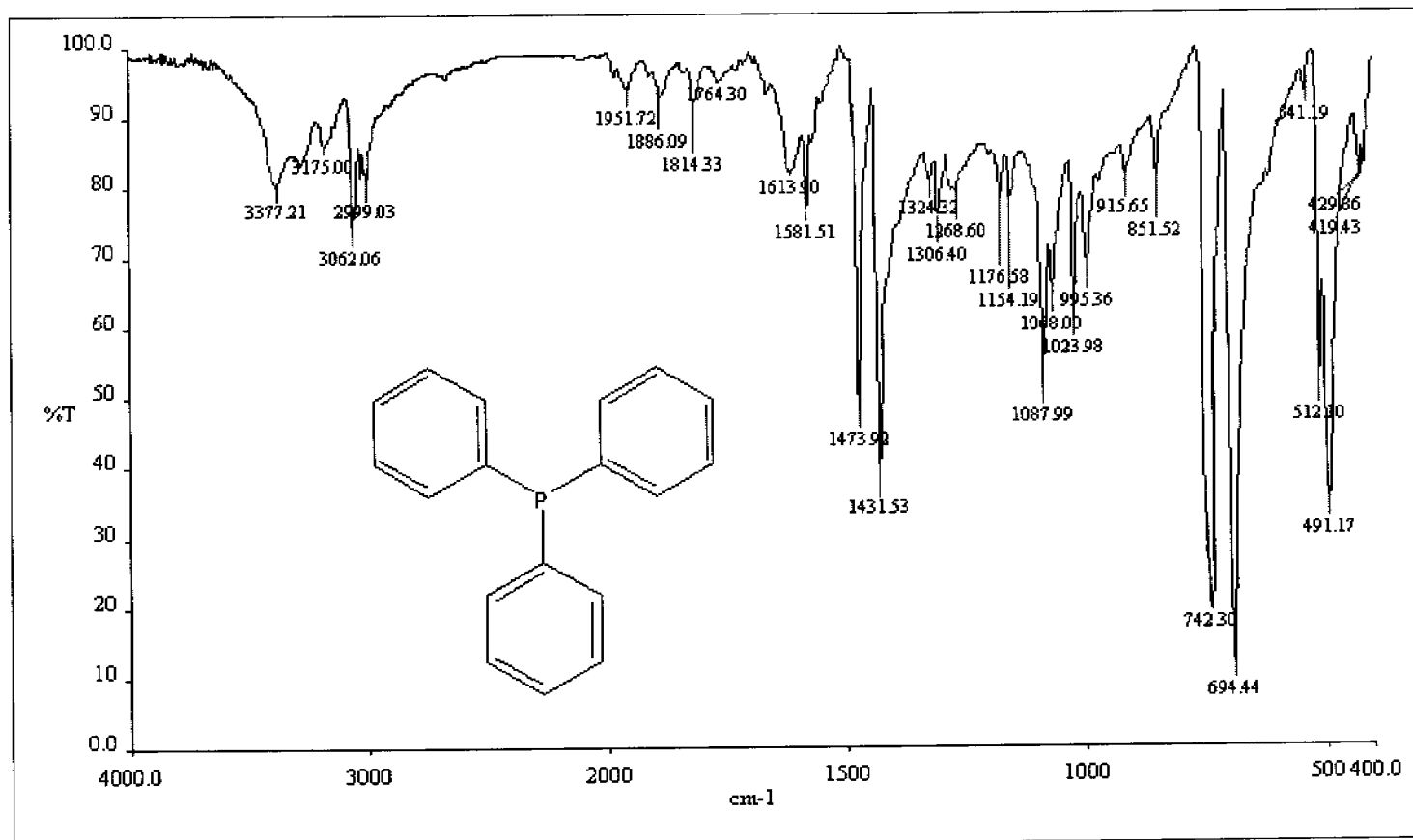


Figura 4.12: Espectroscopía de infrarrojo de la trifenilfosfina.

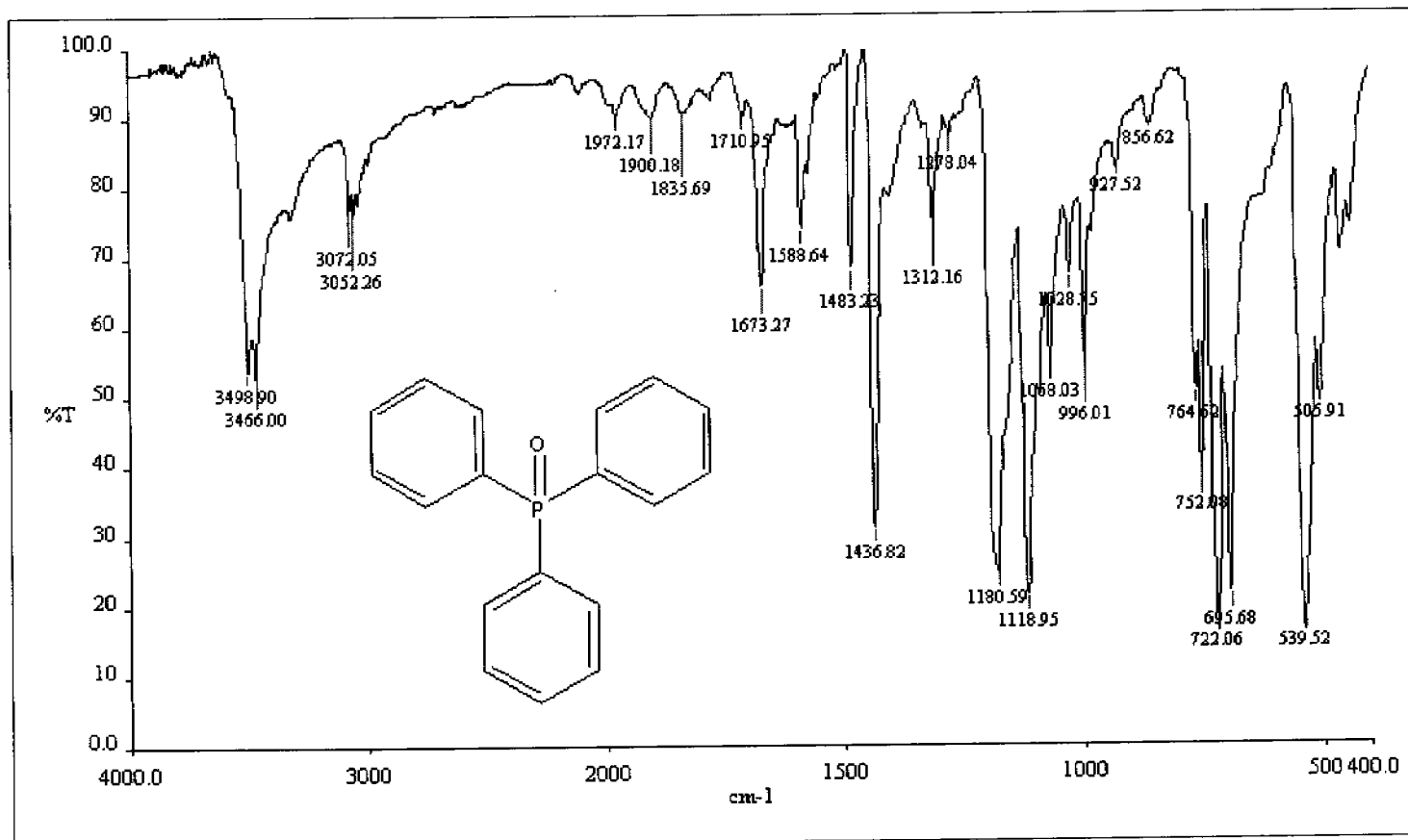


Figura 4.13: Espectroscopía de infrarrojo del óxido de trifenilfosfina.

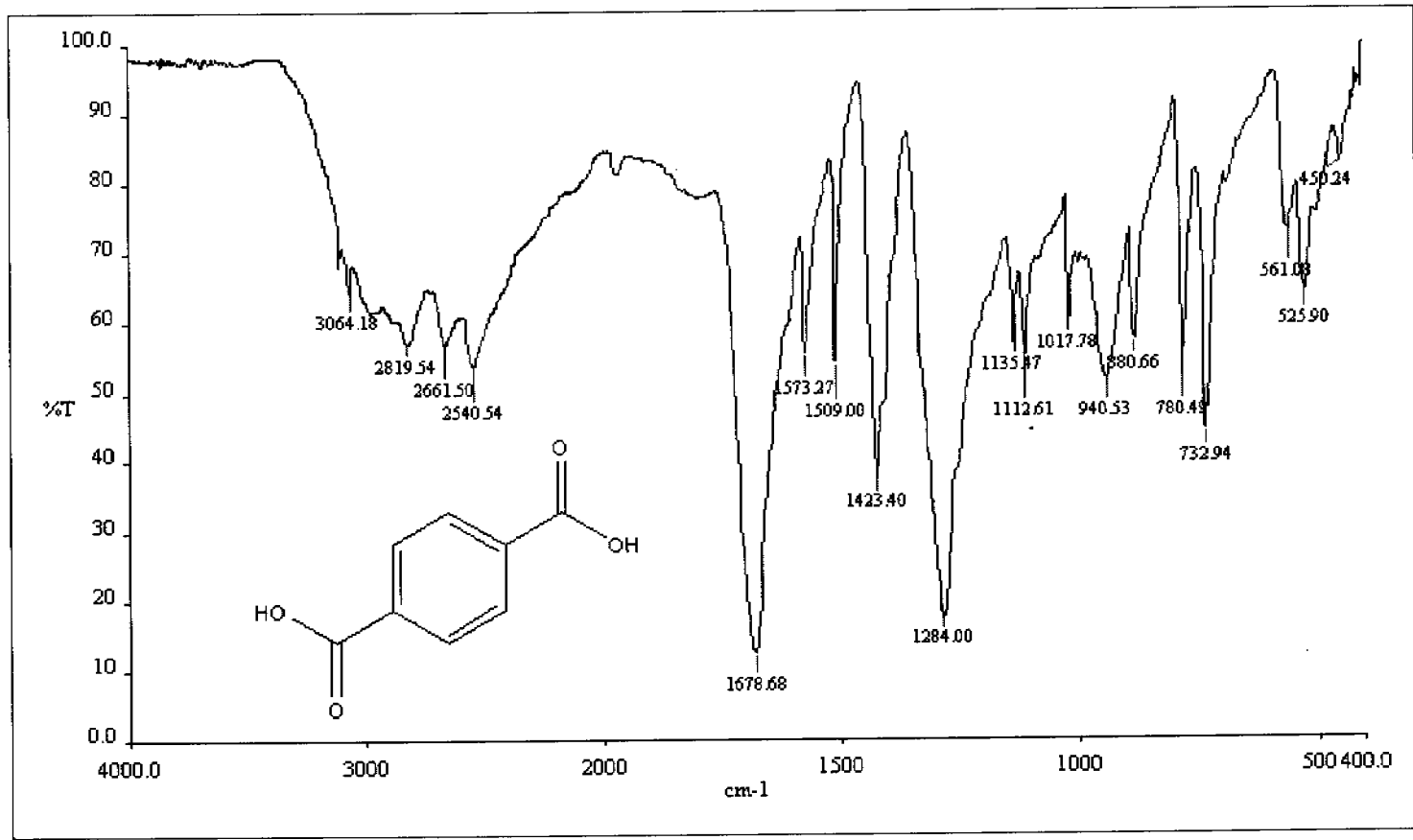


Figura 4.14: Espectrosopía del ácido tereftálico.

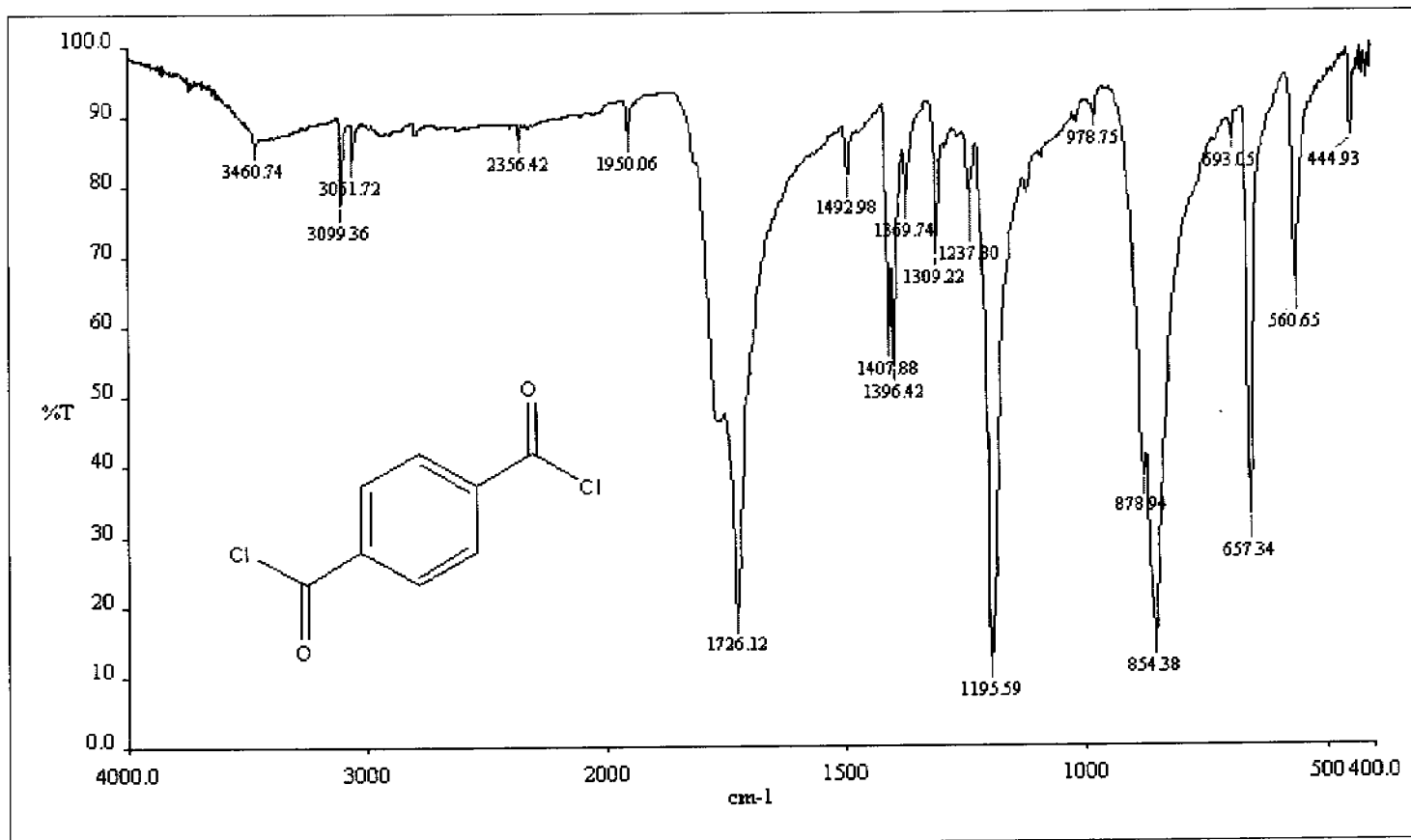


Figura 4.15: Espectroscopía del cloruro de tereftaloilo.

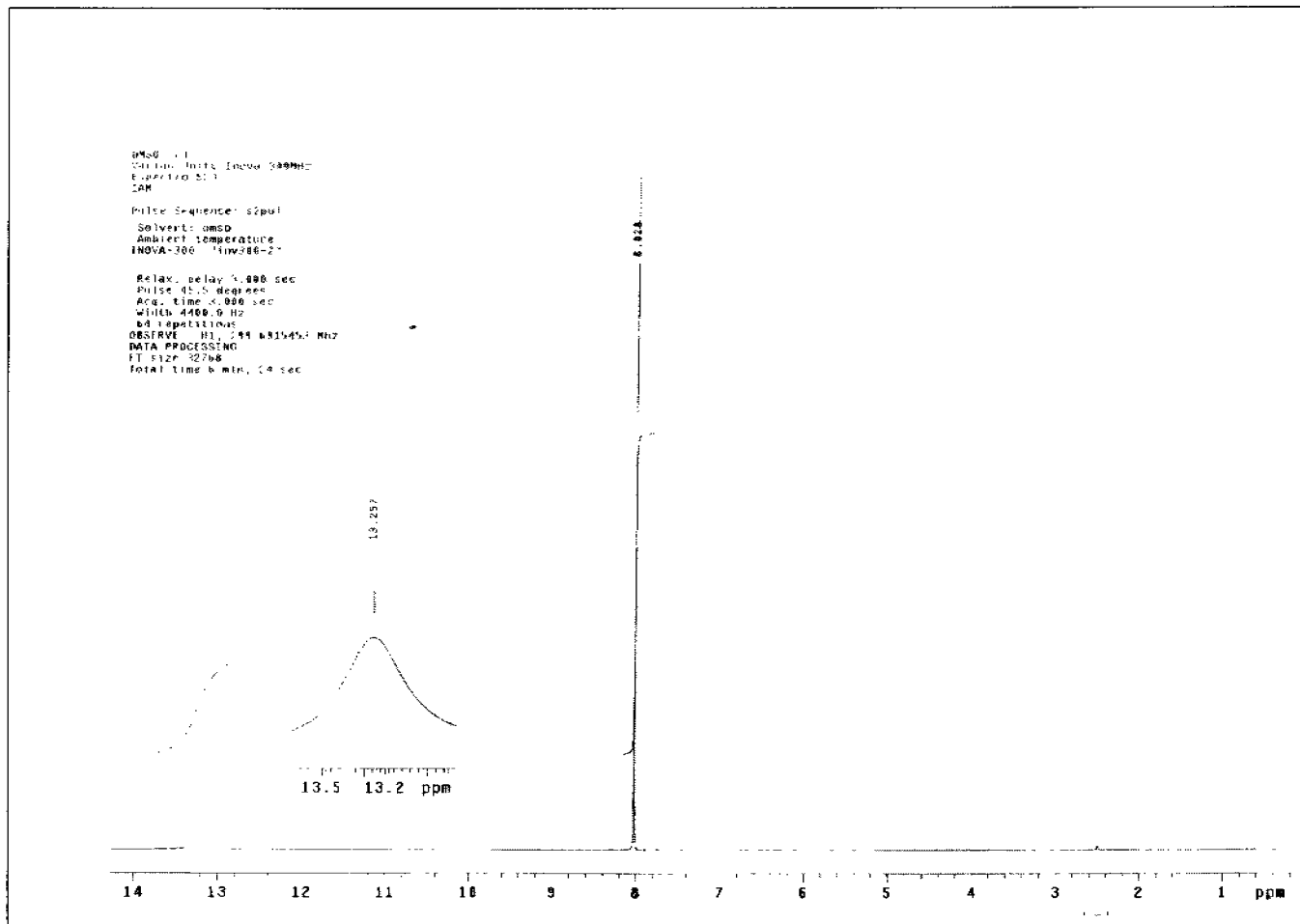


Figura 4.16: Espectroscopía del ácido tereftálico.

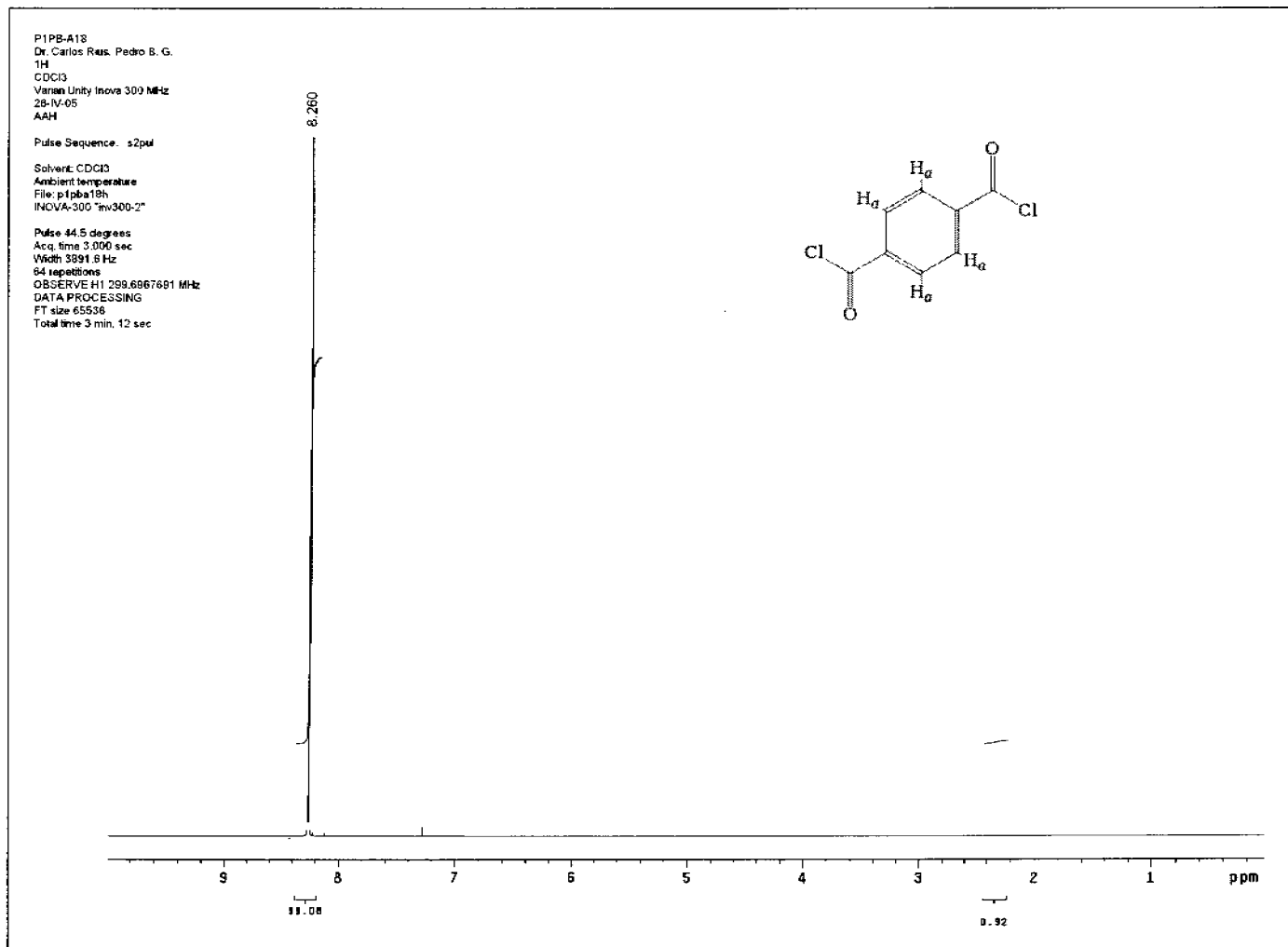


Figura 4.17: Espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN del cloruro de tereftaloilo.

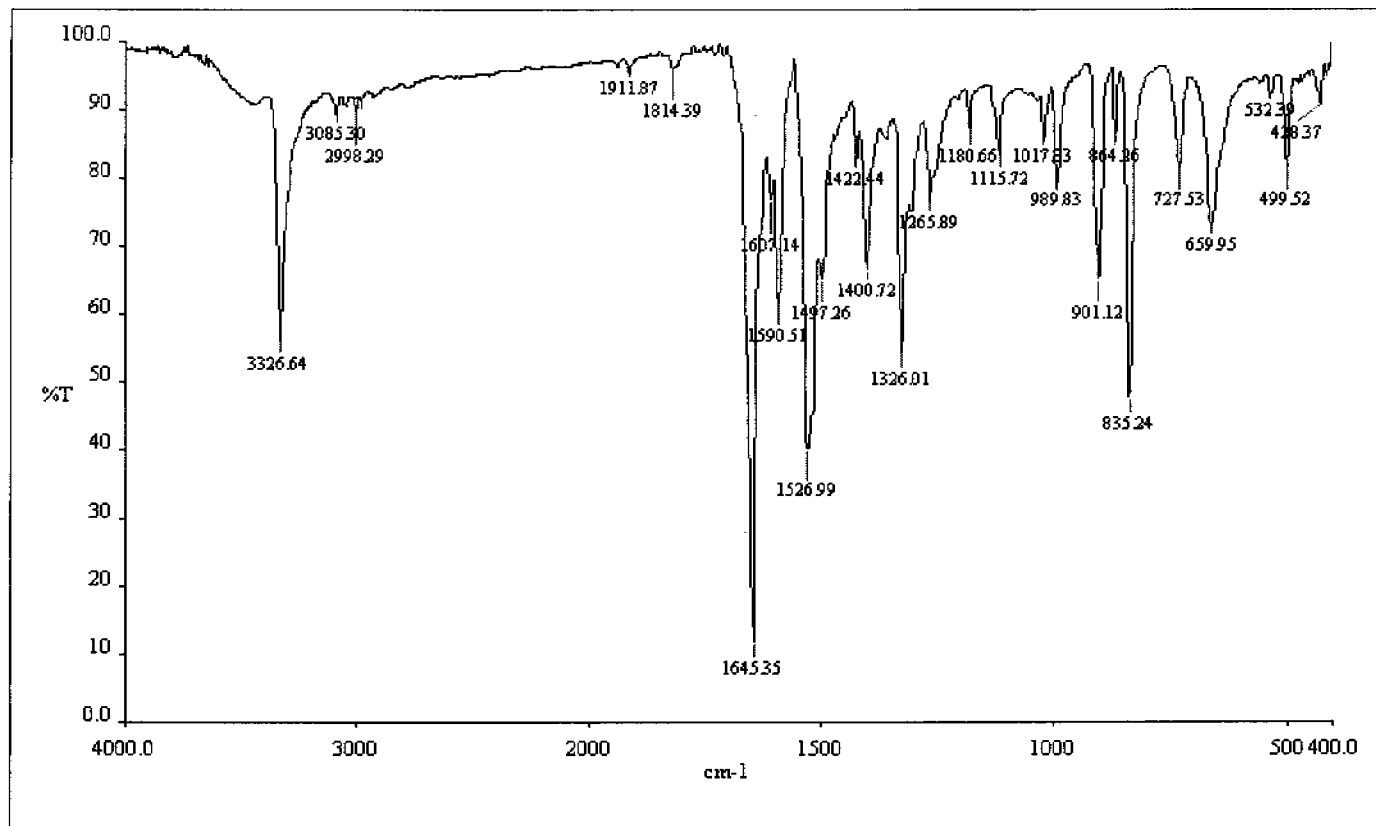


Figura 4.18: IR de la N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida.



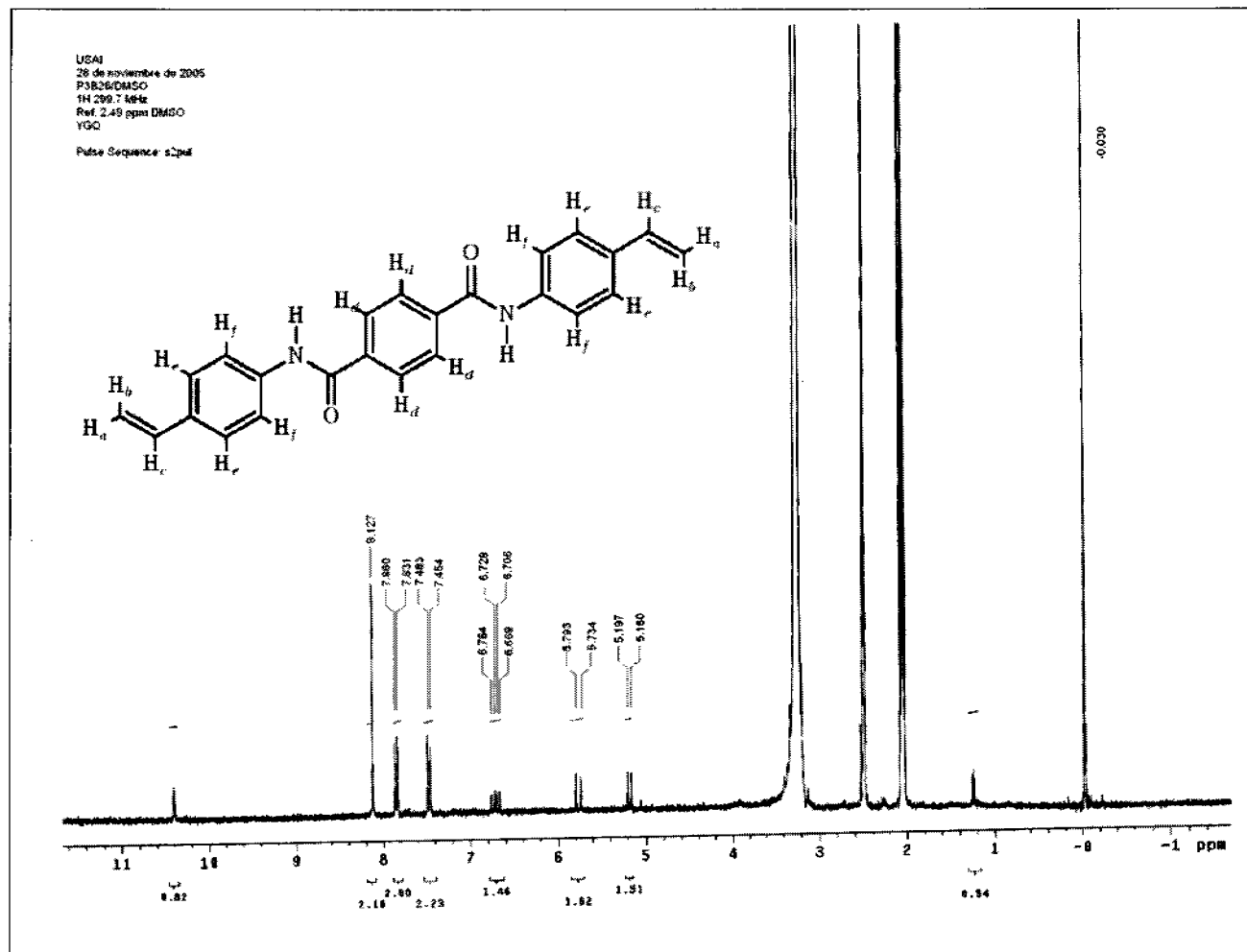


Figura 4.19: <sup>1</sup>H RMN de *N,N'*-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida.

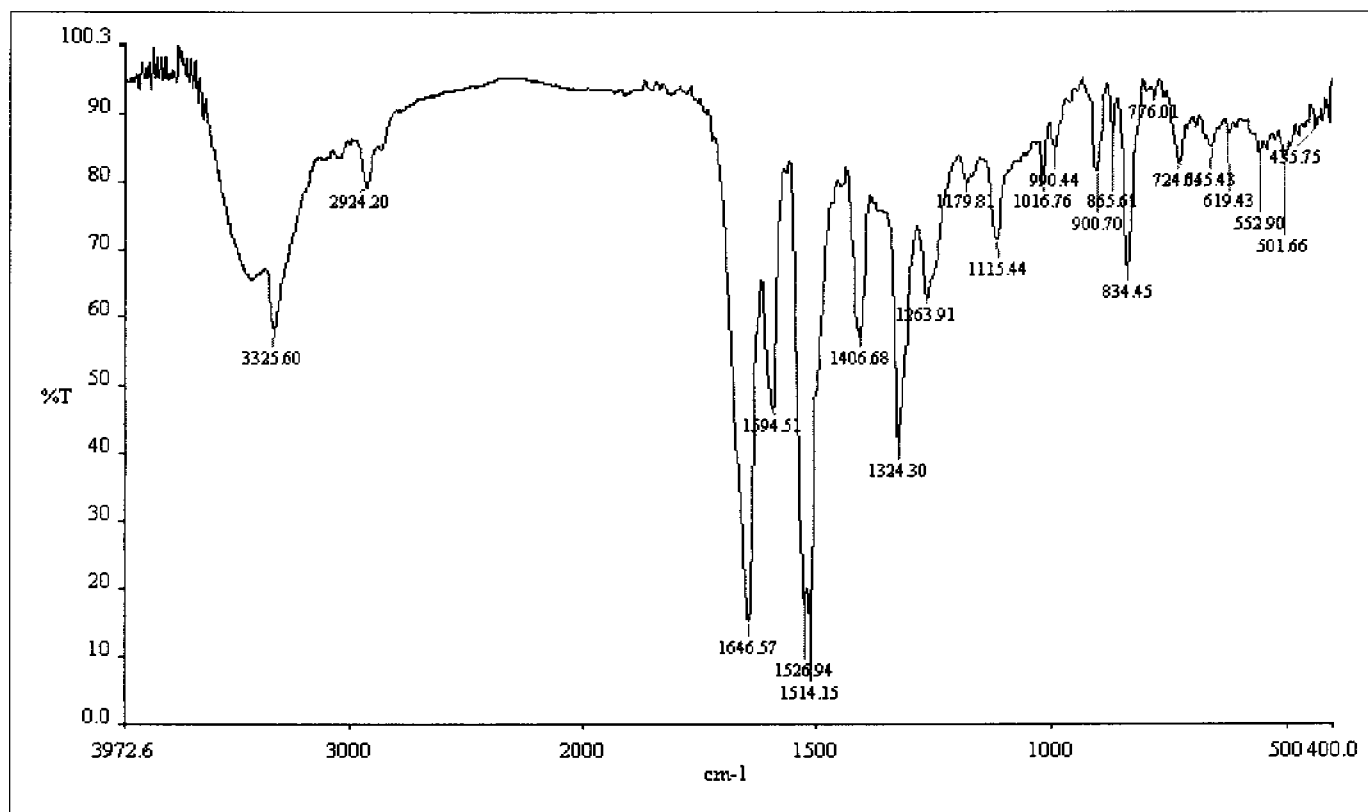


Figura 4.20: IR del producto de polimerización con UV utilizando benzofenona.

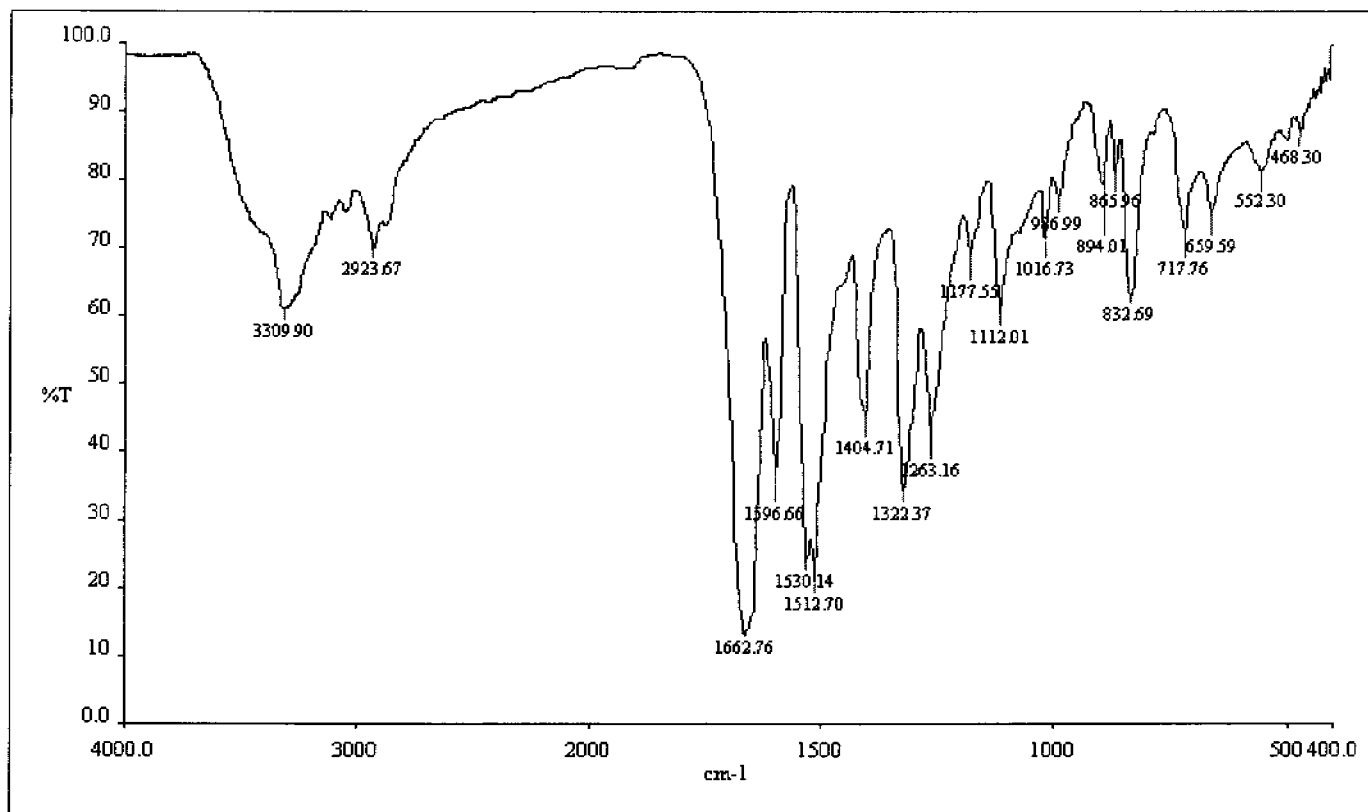


Figura 4.21: IR del producto de polimerización térmica utilizando peróxido de benzoilo.

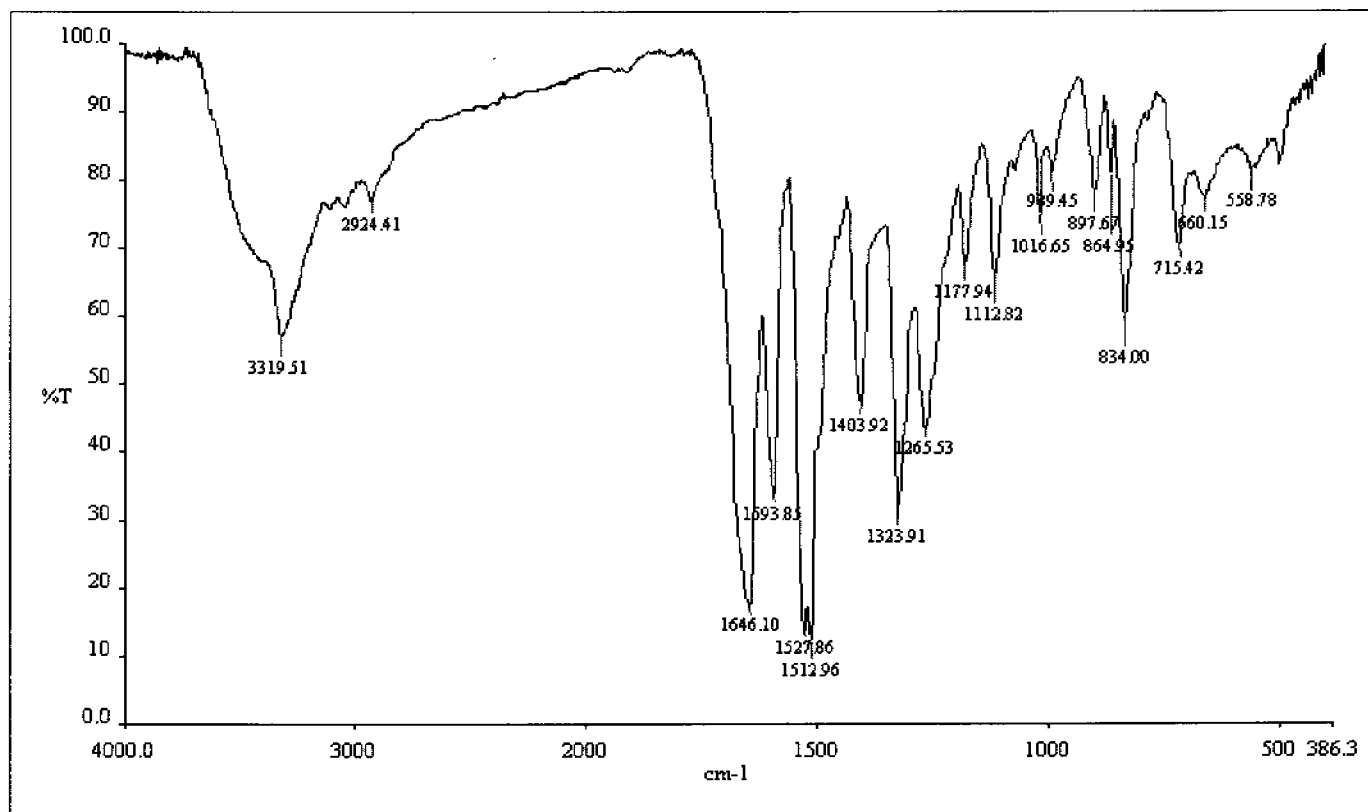


Figura 4.22: IR del producto de polimerización en disolución utilizando peróxido de benzoilo.

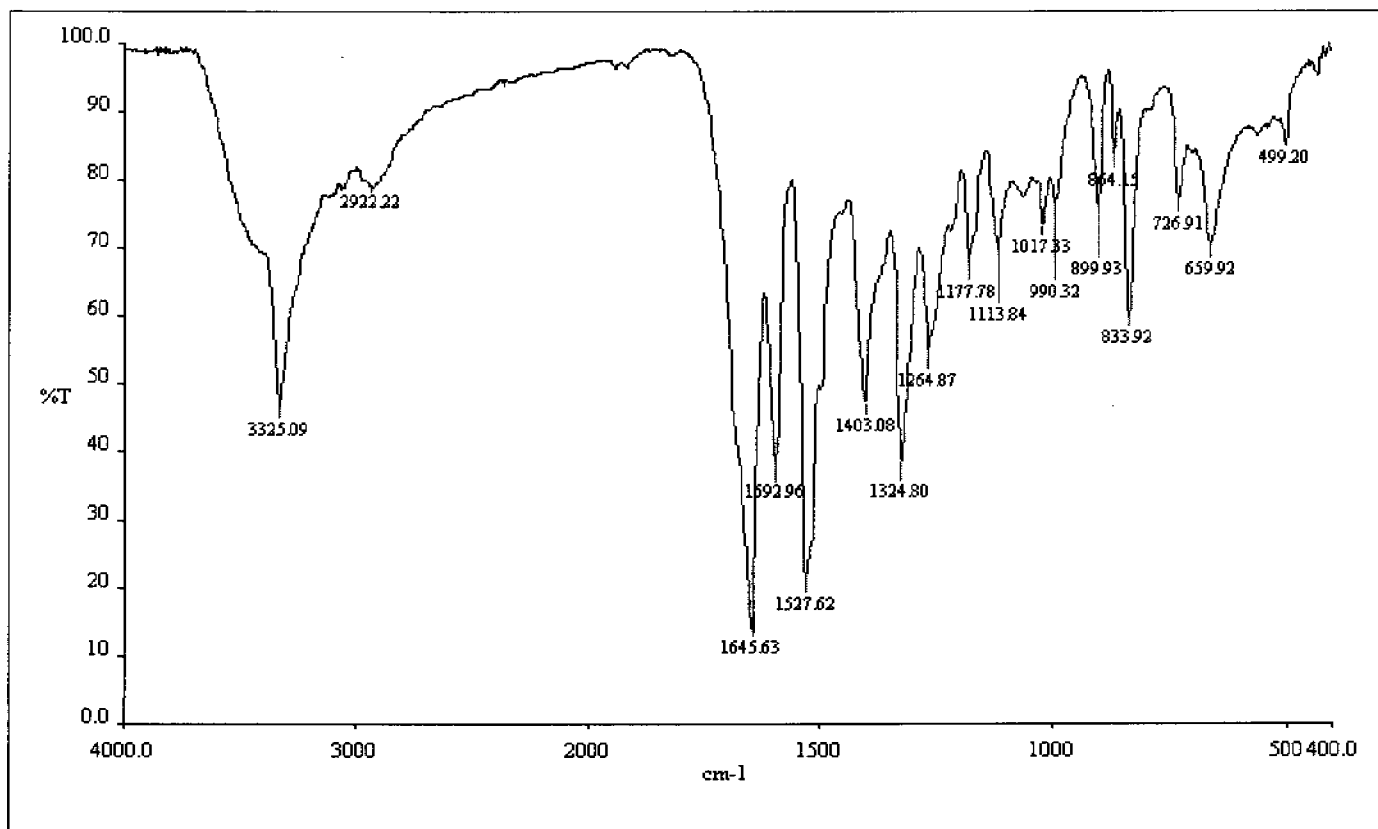


Figura 4.23: IR del producto de polimerización en disolución utilizando peróxido de metil etil cetona.

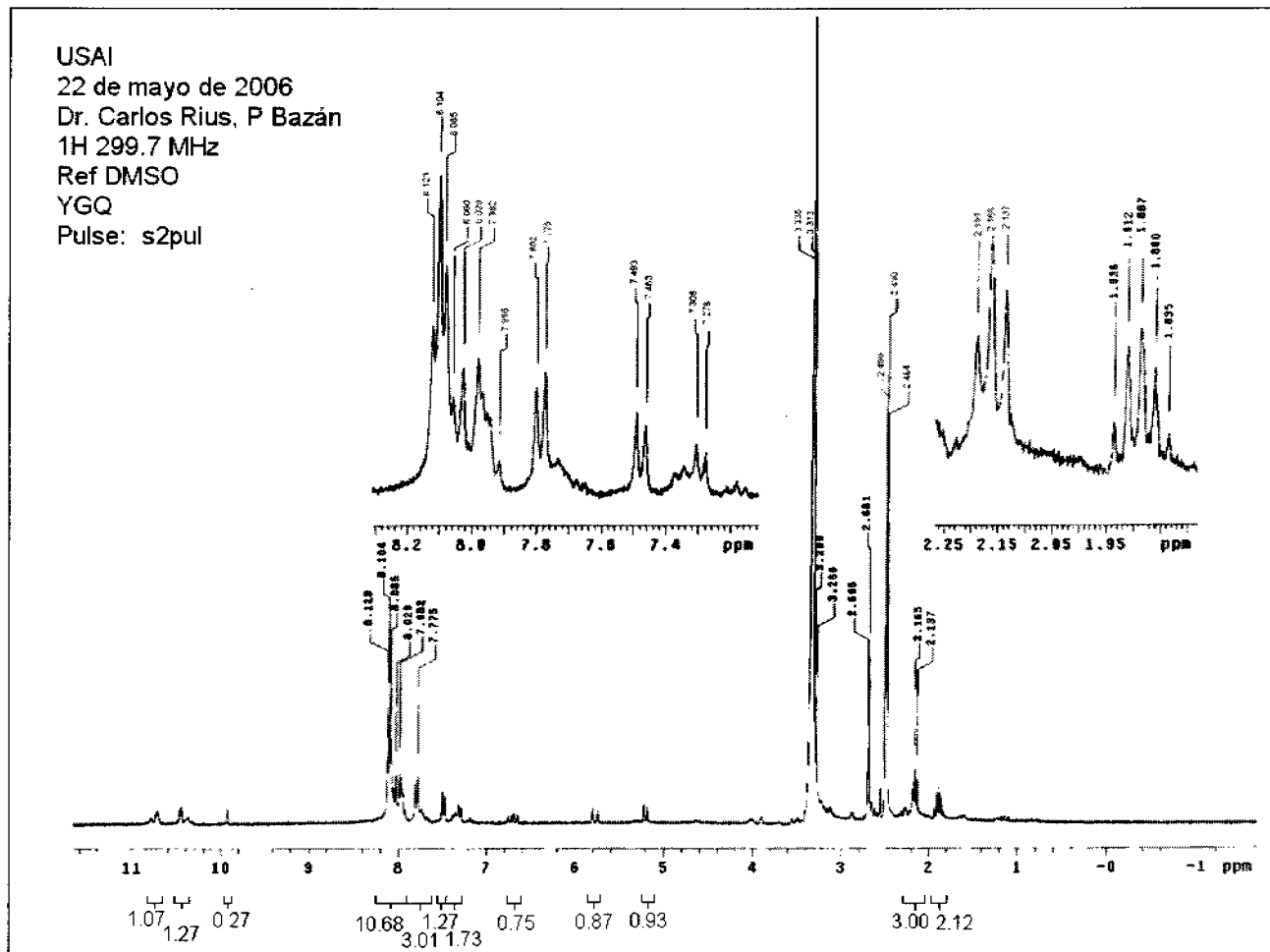


Figura 4.24:  $^1\text{H}$  RMN del polímero utilizando peróxido de metil, etil cetona.

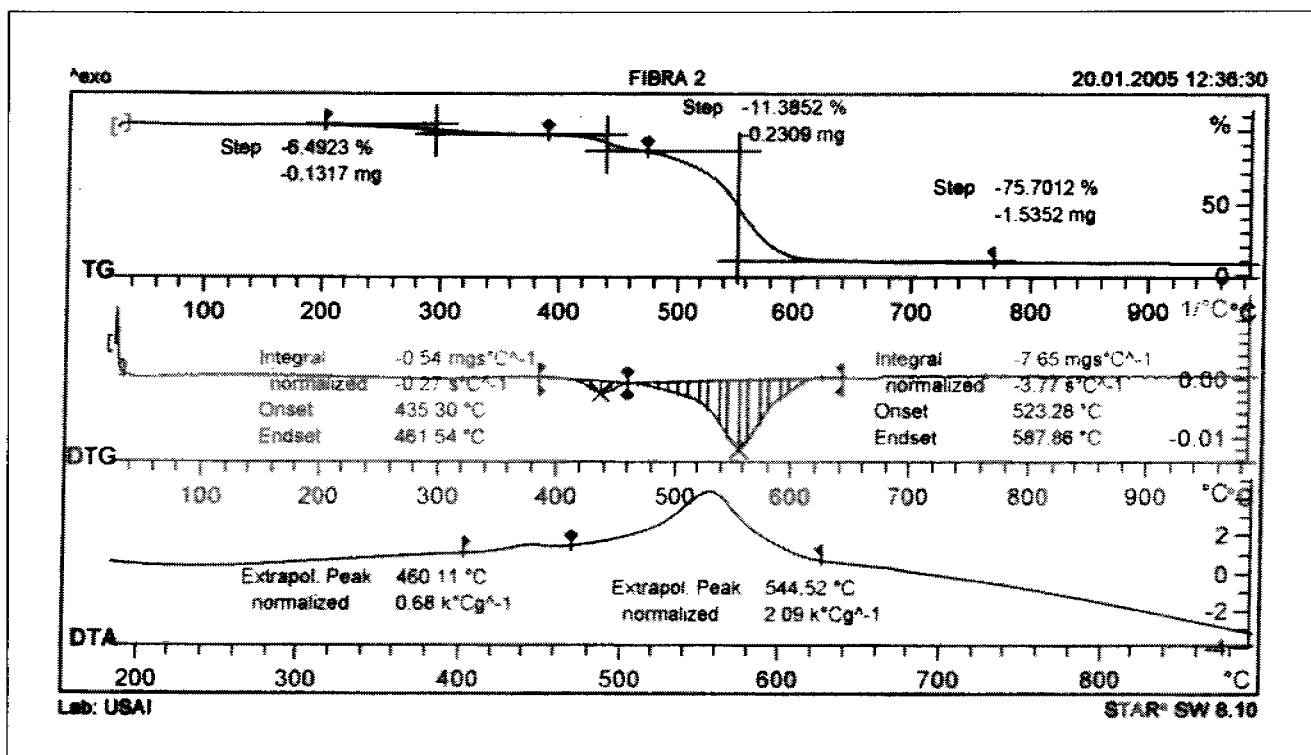


Figura 4.25: Curvas de Termogravimetría fibra 2 (Forro NOMEX sin el capitonado.)

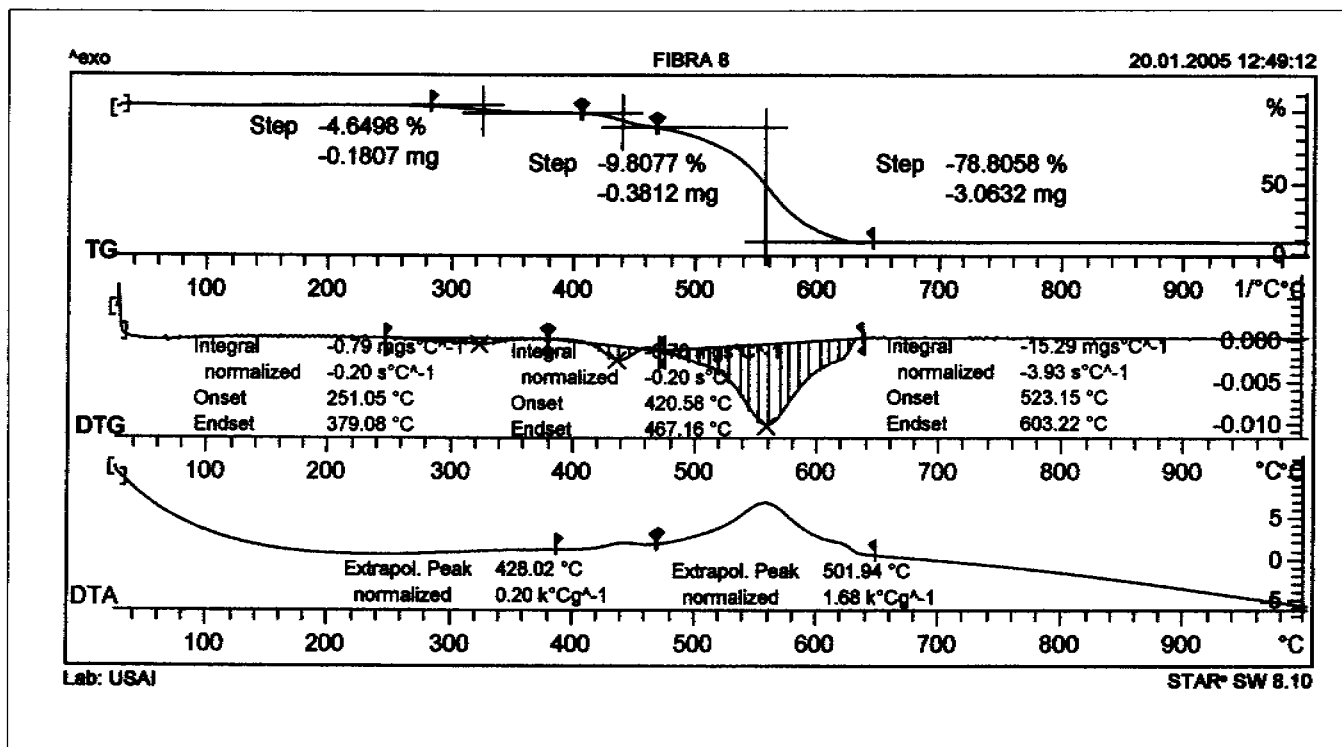


Figura 4.26: Curvas de Termogravimetría fibra 8 (Nomex IIIA, 7.5oz, Amarillo.)



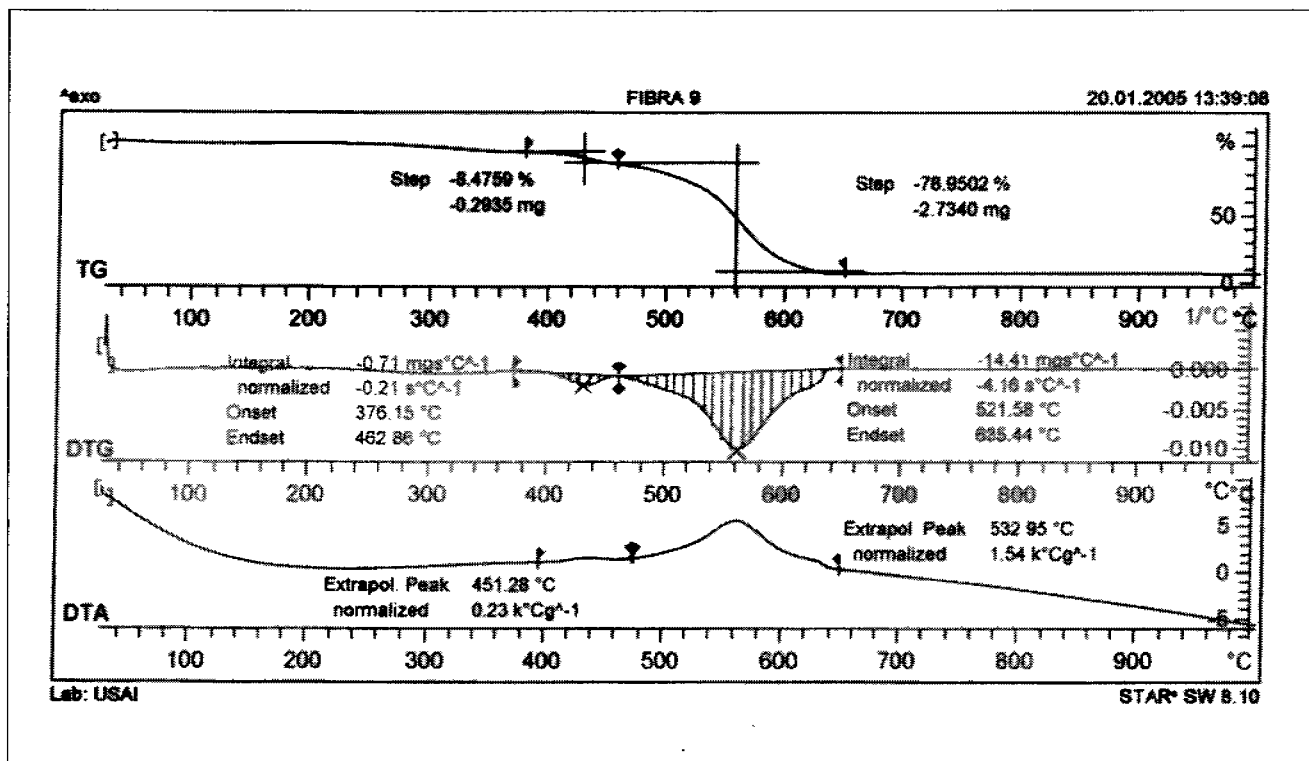


Figura 4.27: Curvas de Termogravimetría fibra 9 (Nomex IIIA, 7.5oz, Negro.)

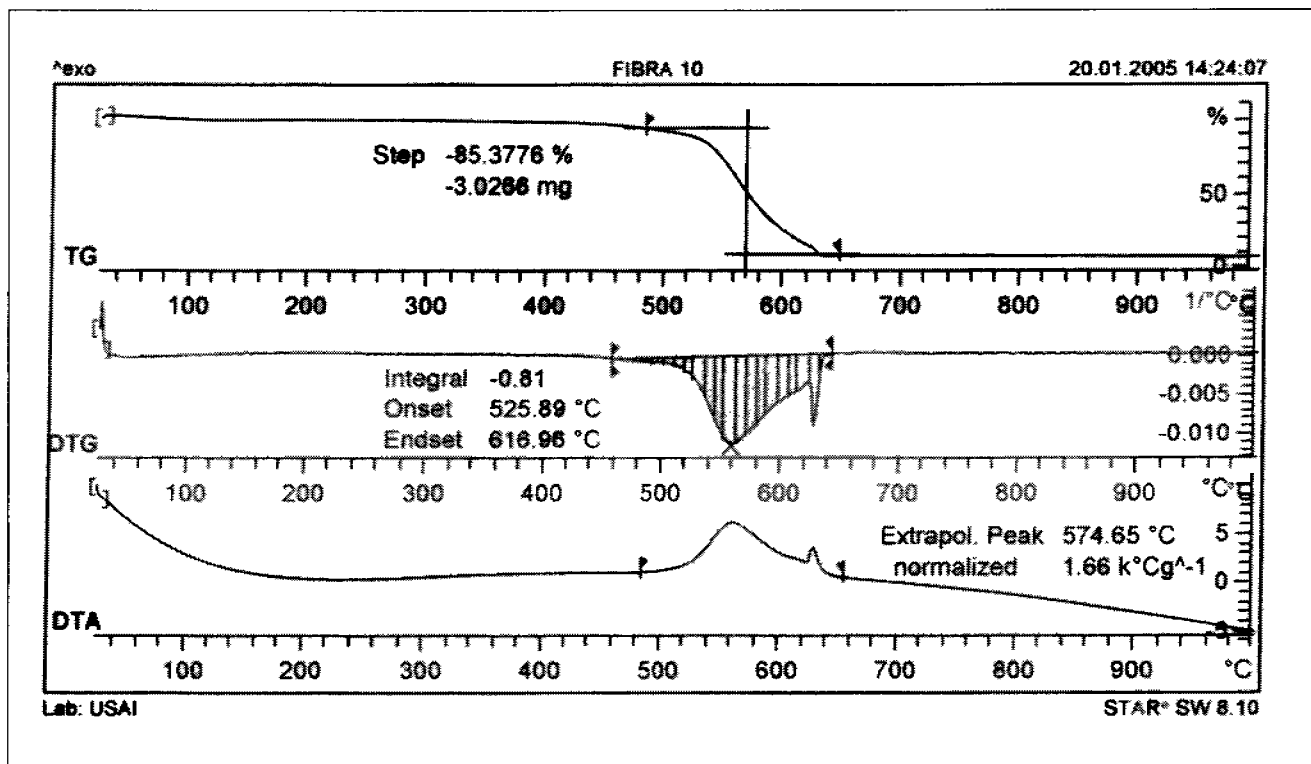


Figura 4.28: Curvas de Termogravimetría fibra 10 (PBI Gold, 7.5oz, Dorado.)



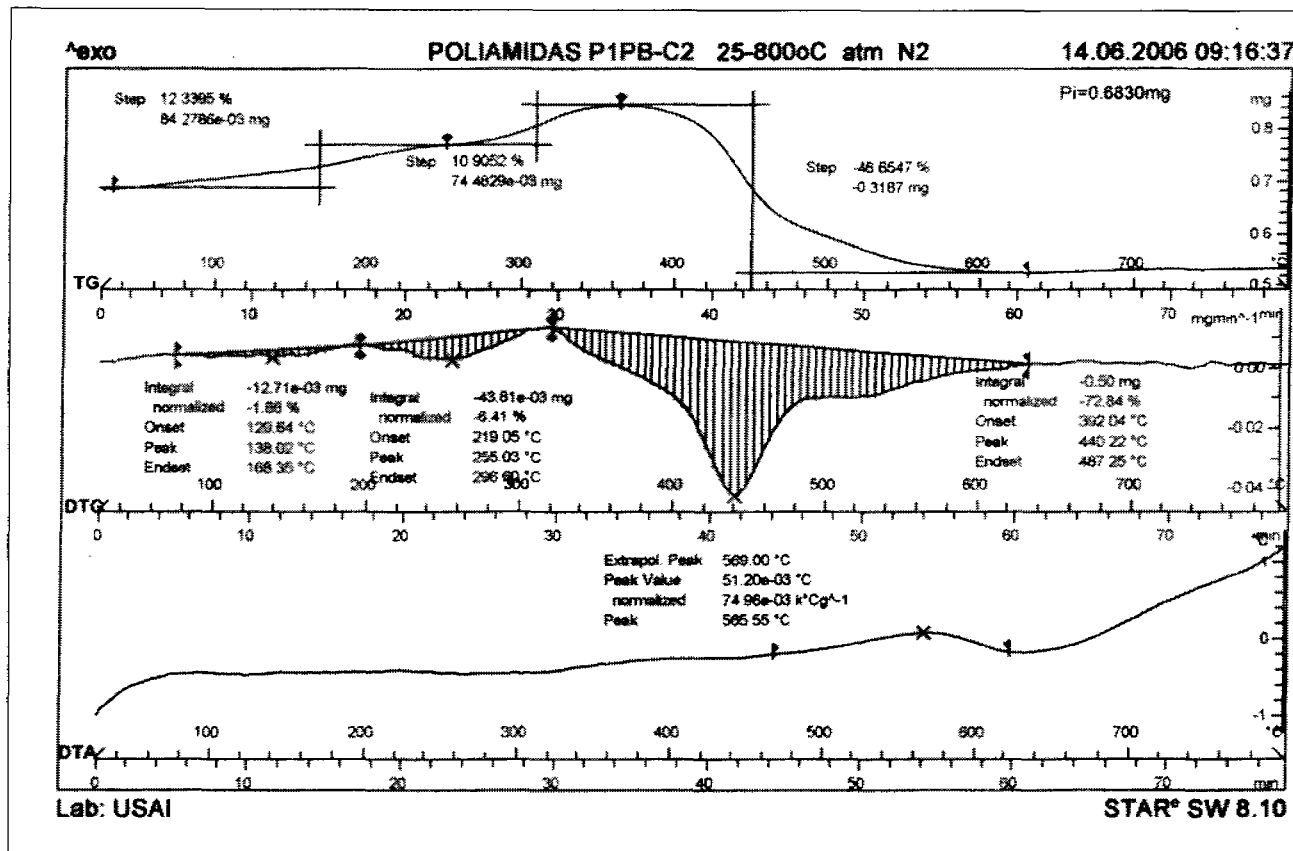


Figura 4.30: Curvas de Termogravimetría del polímero obtenidas en nitrógeno

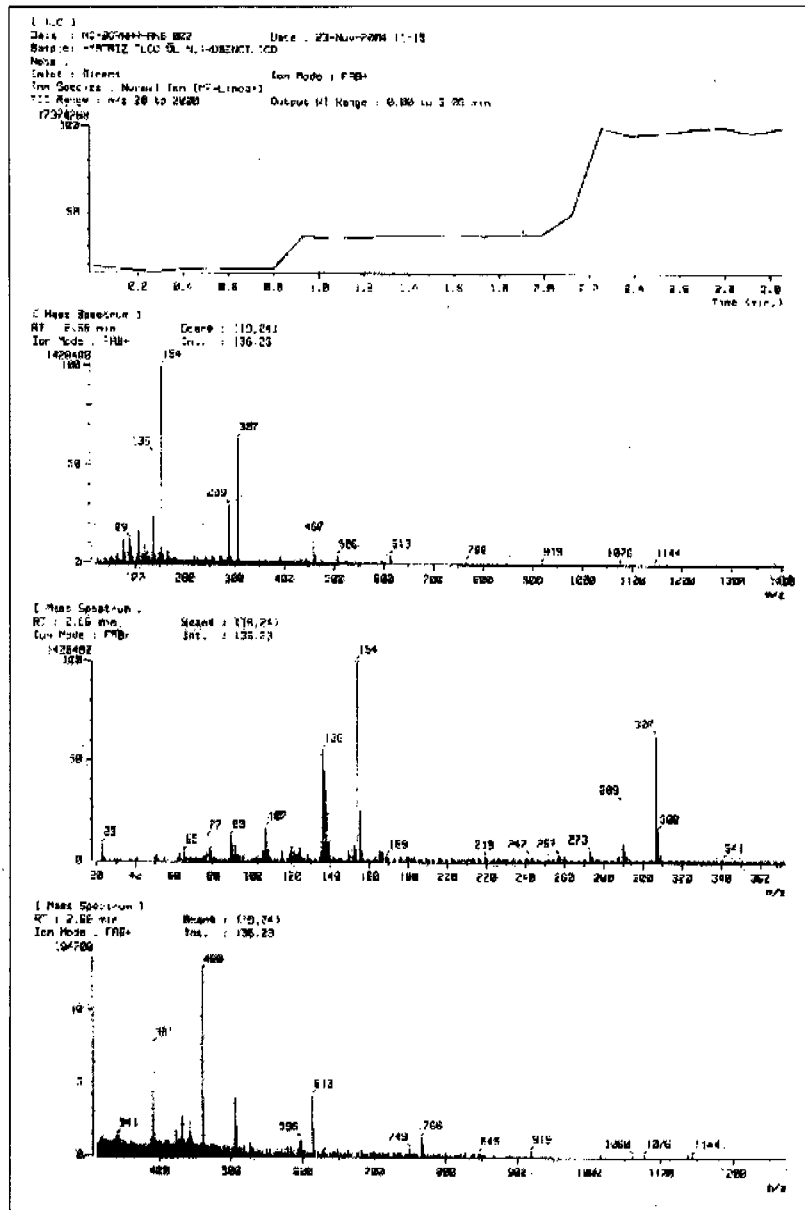


Figura 4.31: Matriz utilizada para FAB, alcohol nitrobenficio.

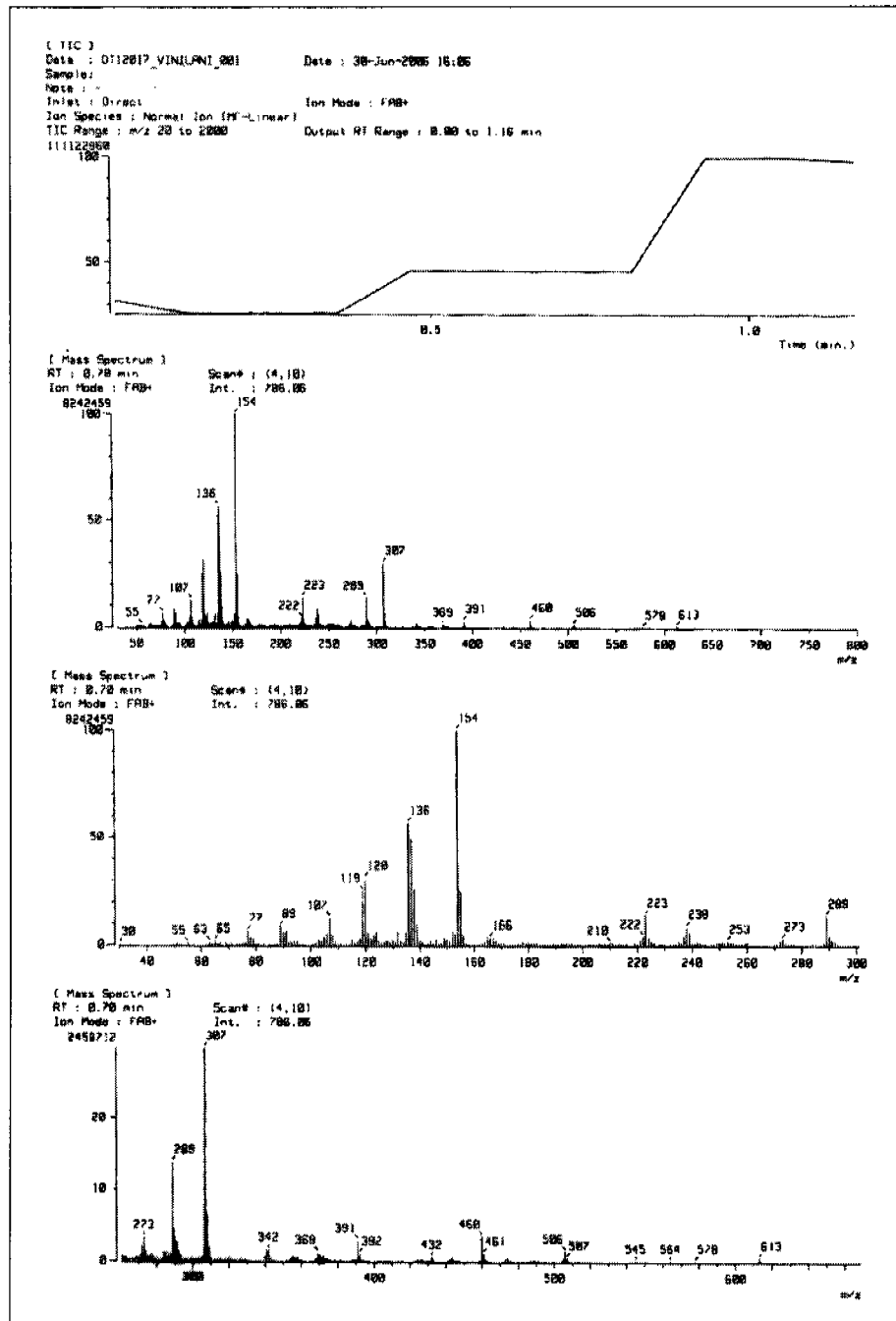


Figura 4.32: FAB de 4-vinilanilina con matriz de alcohol nitrobenflico.

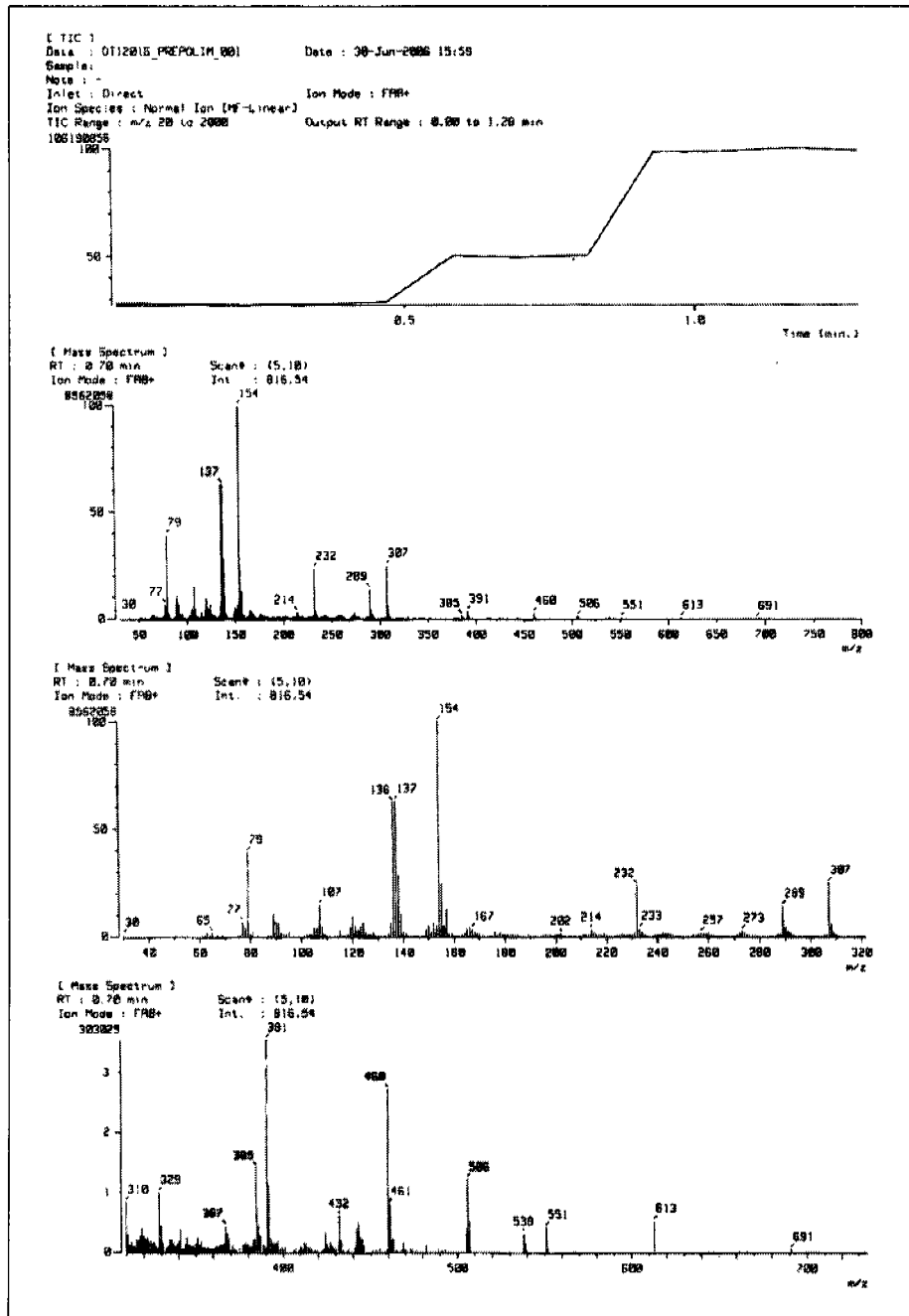


Figura 4.33: FAB de N,N'-bis-(4-vinilfenil)-1,4-bencendicarboxiamida con matriz de alcohol nitrobenflico.

### Acquisition Parameter Report

<b>Analysis Info</b>		Acquisition Date	17/08/2006 07:02:57 p.m.
Analysis Name	D:\Data\externas\virus0004.d	Operator	Carmen Márquez
Method	mariano.m	Instrument	esquire6000
Sample Name	teref		
Comment	060817-ext-01		

<b>Mode</b> Mass Range Mode      Std/Normal Ion Polarity            Positive Ion Source Type        ESI Alternating Ion Polarity   off Current Alternating Ion Pol   Positive Divert Valve            to Waste	<b>Tune SPS</b> Target Mass            203 m/z Compound Stability    100 % Trap Drive Level       100 % Optimize               Normal Smart Parameter Setting   active
--	---

<b>Tune Source</b> Trap Drive            41.1 Octopole RF Amplitude   131.9 Vpp Lens 2                -60.0 Volt Capillary Exit        106.2 Volt Dry Temp (Set)        250 °C Nebulizer (Set)        40.00 psi Dry Gas (Set)         10.00 l/min HV Capillary          4000 V HV End Plate Offset    -500 V	<b>Trap</b> Rolling                on Rolling, Averages      1 cts Scan Begin            50 m/z Scan End               300 m/z Averages               8 Spectra Max. Accu Time        200000 µs ICC Target             20000 Charge Control        on
---	---

<b>MS/MS Automatic</b> Auto MS/MS          off	<b>Fragmentation Options</b> CutOff Selection      Default SmartFrag              On SmartFrag Start Ampl   30 % SmartFrag End Ampl    200 % Fragmentation Width   4.00 m/z Fragmentation Time    40000 µs Fragmentation Delay   0 µs
---	--

Figura 4.34: Reporte de parámetros de adquisición del ácido tereftálico y de la 4-vinilanilina.



Acquisition Parameter Report			
<b>Analysis Info</b>		Acquisition Date	22/05/2008 08:23:28 p.m.
Analysis Name	D:\Data\external\kiss0000.d	Operator	Carren Márquez
Method	enriquez.m	Instrument	equipe0000
Sample Name	P1PB-C1		
Comment	060522-ext-02 STA208		
<b>Mode</b>		<b>Tune SPS</b>	
Mass Range Mode	Std/Normal	Target Mass	1200 m/z
Ion Polarity	Positive	Compound Stability	100 %
Ion Source Type	ESI	Trap Drive Level	100 %
Alternating Ion Polarity	off	Optimize	Normal
Current Alternating Ion Pol	Positive	Smart Parameter Setting	active
Divert Valve	to Source		
<b>Tune Source</b>		<b>Trap</b>	
Trap Drive	120.1	Rolling	on
Octopole RF Amplitude	200.0 Vpp	Rolling Averages	1 ds
Lens 2	-80.0 Volt	Scan Begin	200 m/z
Capillary Exit	181.0 Volt	Scan End	1600 m/z
Dry Temp (Set)	385 °C	Averages	8 Spectra
Nebulizer (Set)	30.00 psi	Max Acq Time	200000 µs
Dry Gas (Set)	7.00 l/min	ICC Target	20000
HV Capillary	4000 V	Charge Control	on
HV End Plate Offset	-500 V		
<b>MS/MS Automatic</b>		<b>Fragmentation Options</b>	
Auto MS/MS	off	CutOff Selection	Default
		SmartFrag	On
		SmartFrag Start Ampl	30 %
		SmartFrag End Ampl	200 %
		Fragmentation Width	4.00 m/z
		Fragmentation Time	40000 µs
		Fragmentation Delay	0 µs
Bruker Daltonics DataAnalysis 3.2		printed	15/06/2008 11:15:46 a.
			Page 1 of 1

Figura 4.35: Reporte de parámetros de adquisición del monómero y del polímero

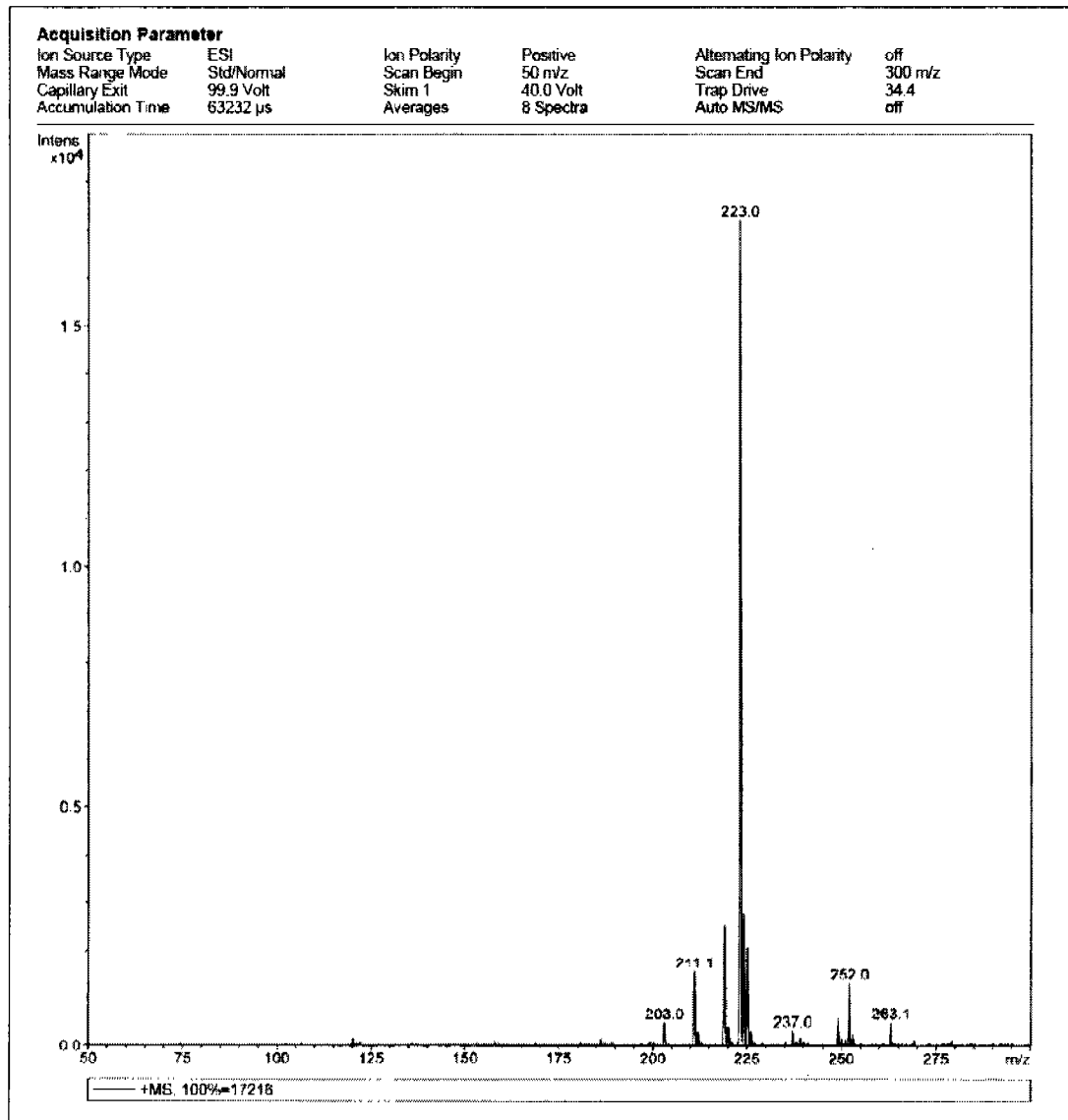


Figura 4.36: Electropray de la 4-vinilanilina.

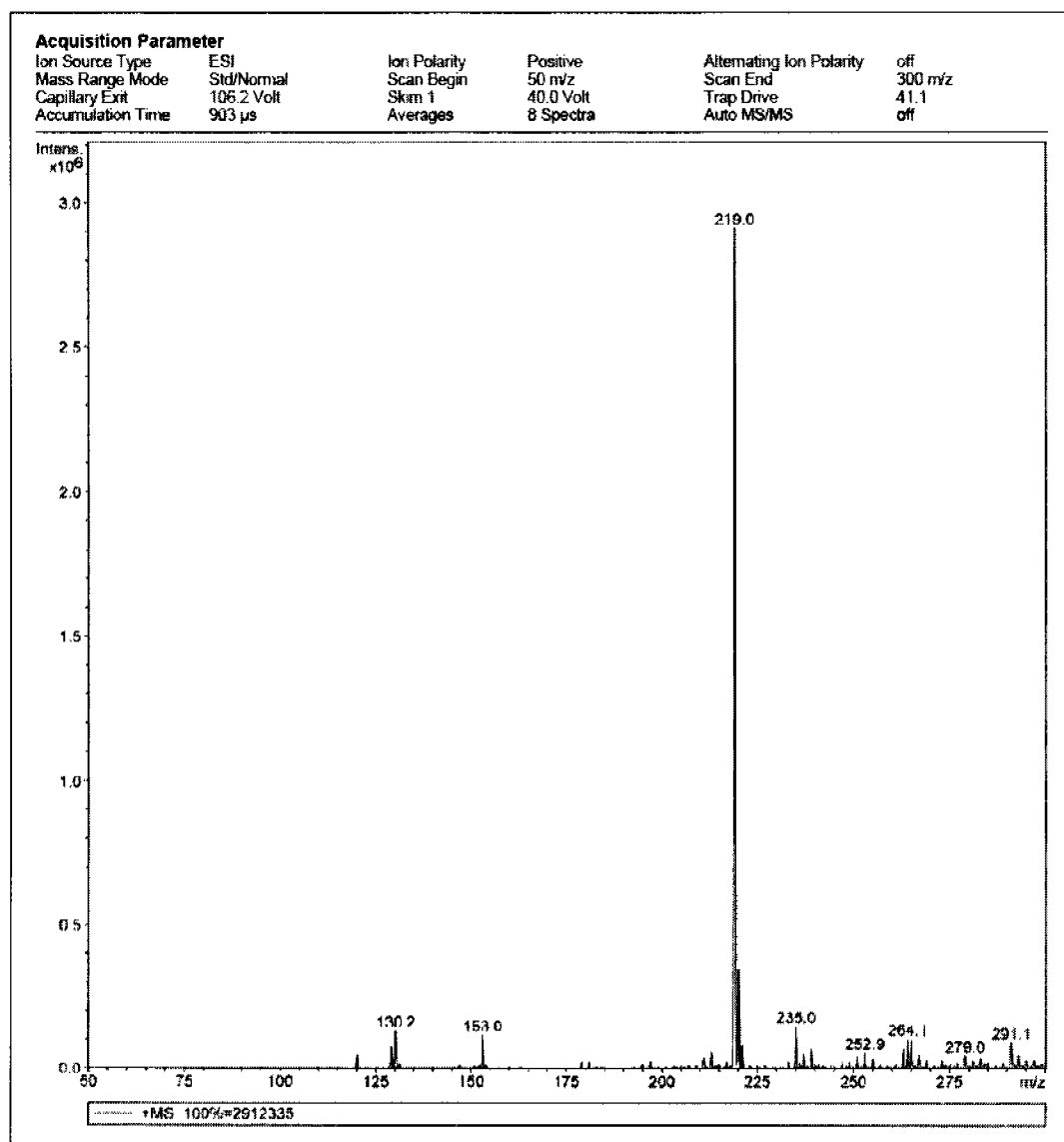


Figura 4.37: Electrospray del ácido tereftálico.

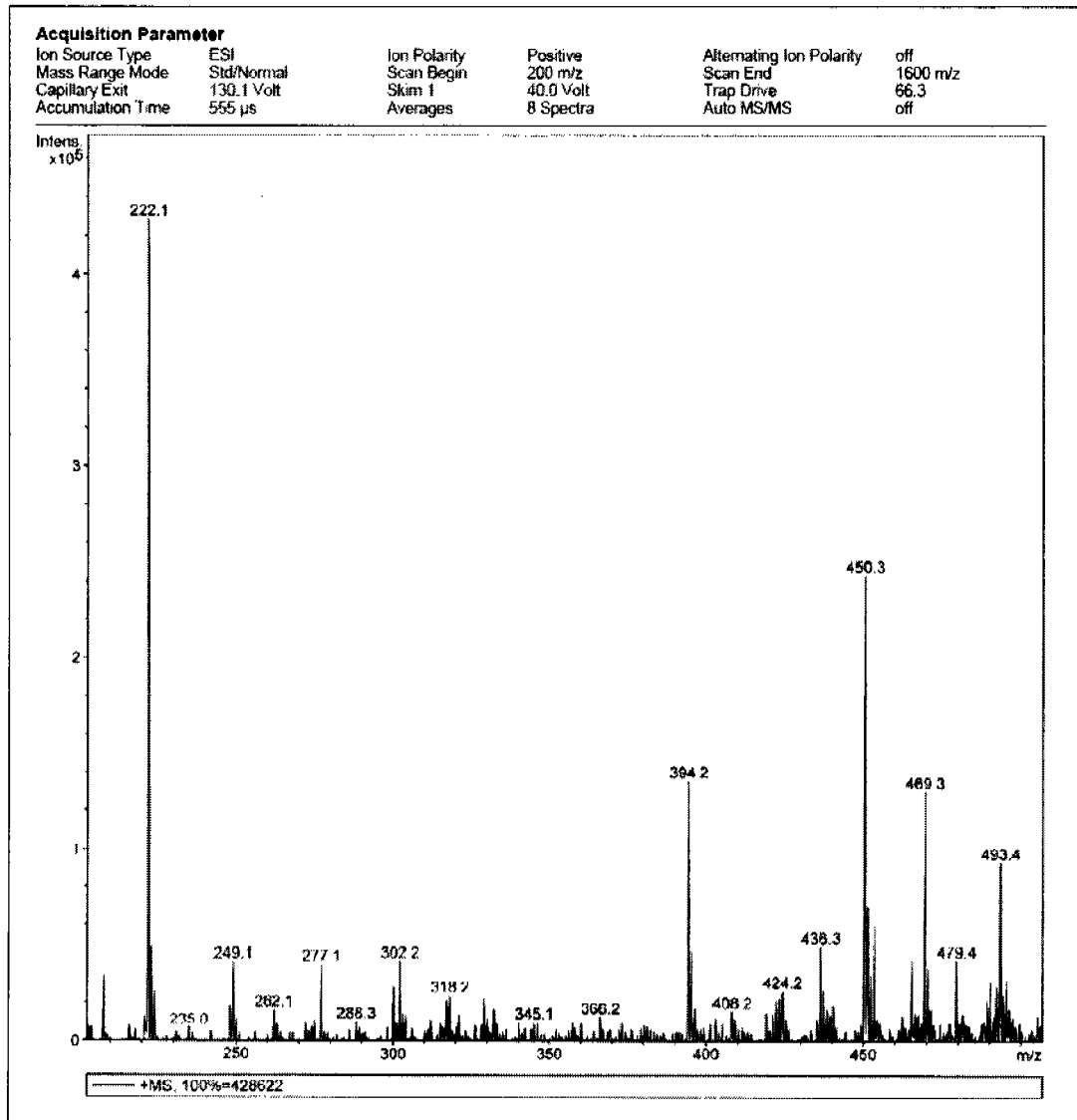


Figura 4.38: Electropray del monómero 200–500m/z

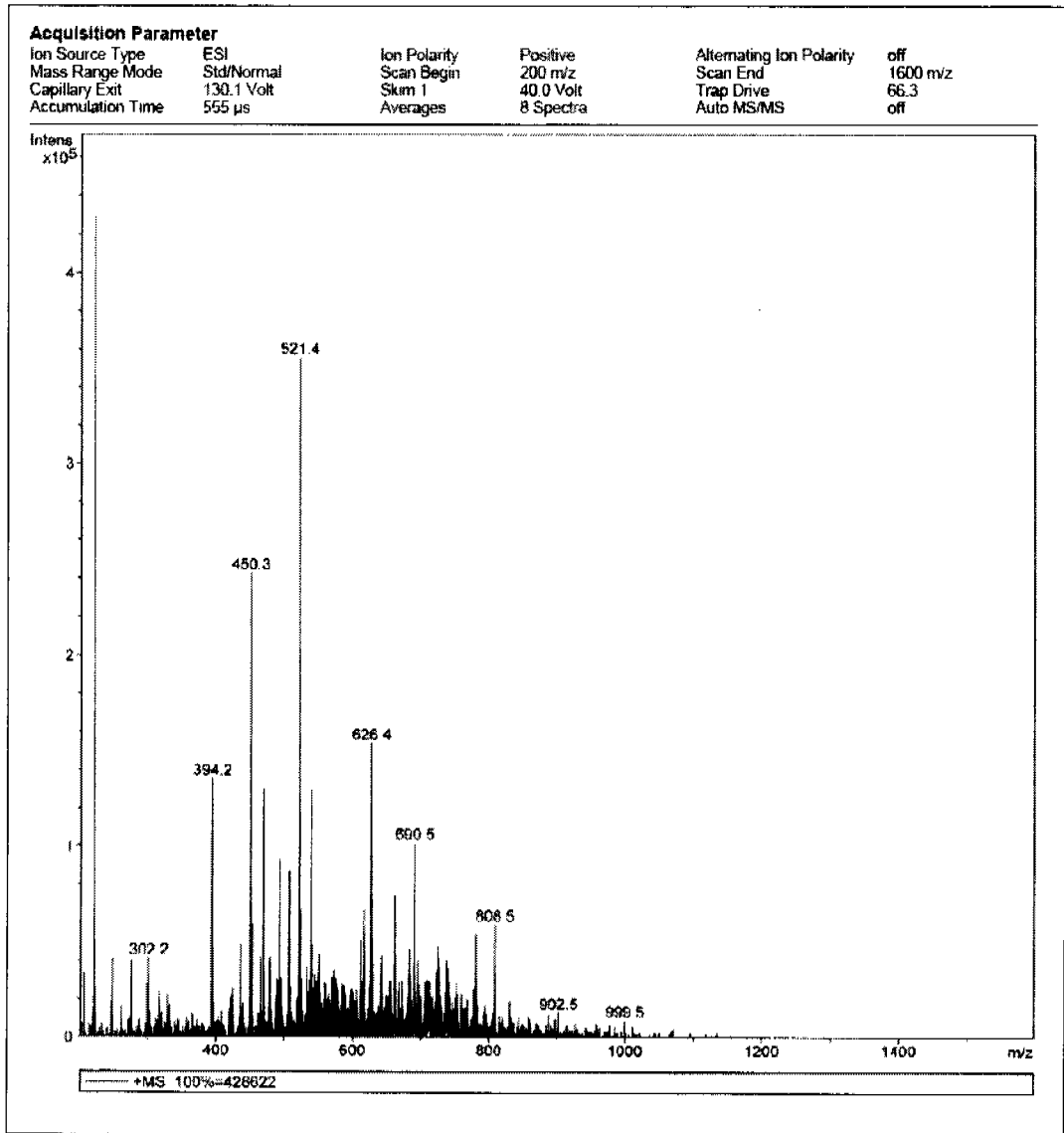


Figura 4.39: Electropray del monómero 200–1600m/z

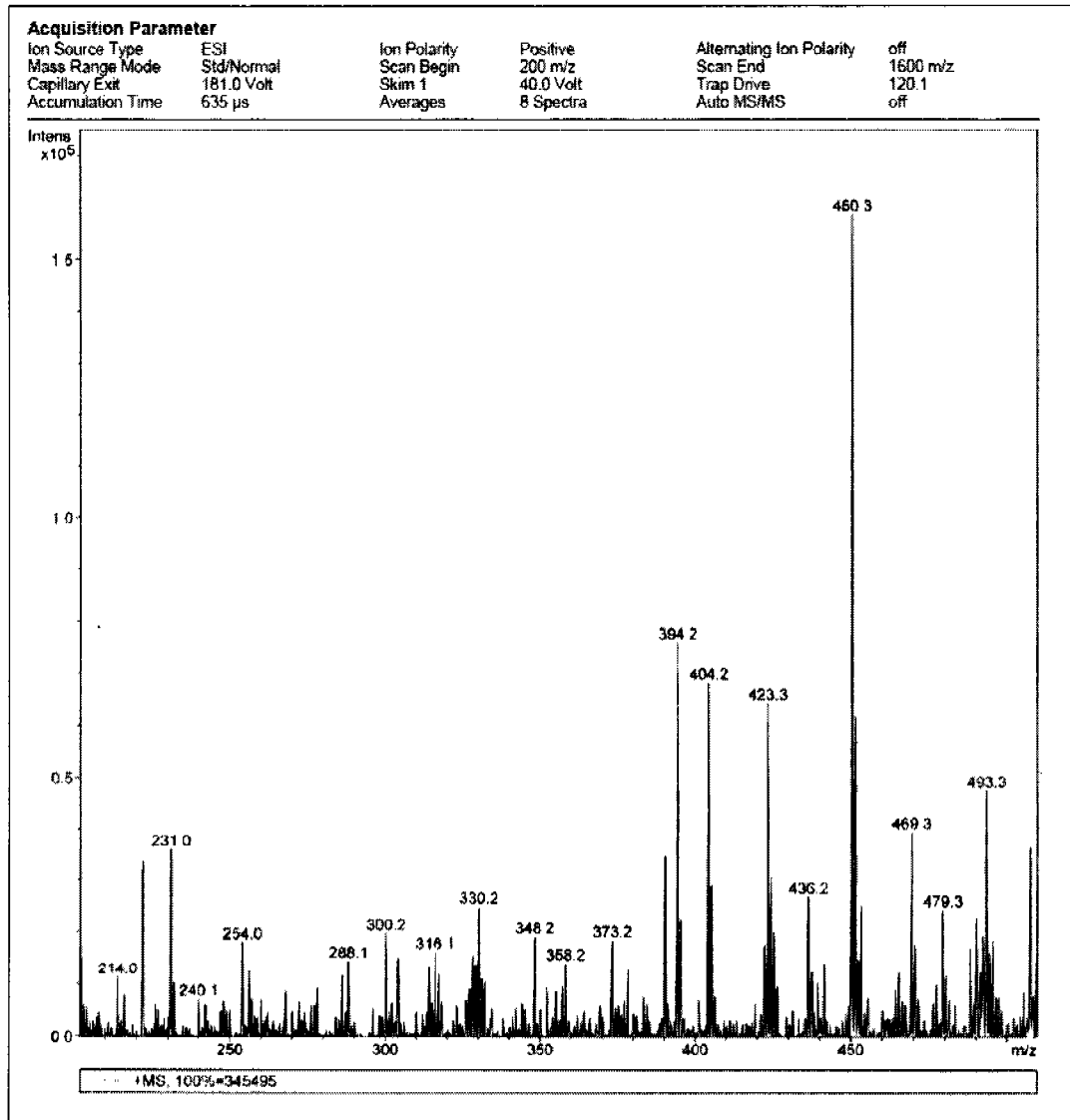


Figura 4.40: Electropray del polímero 200 a 500m/z.

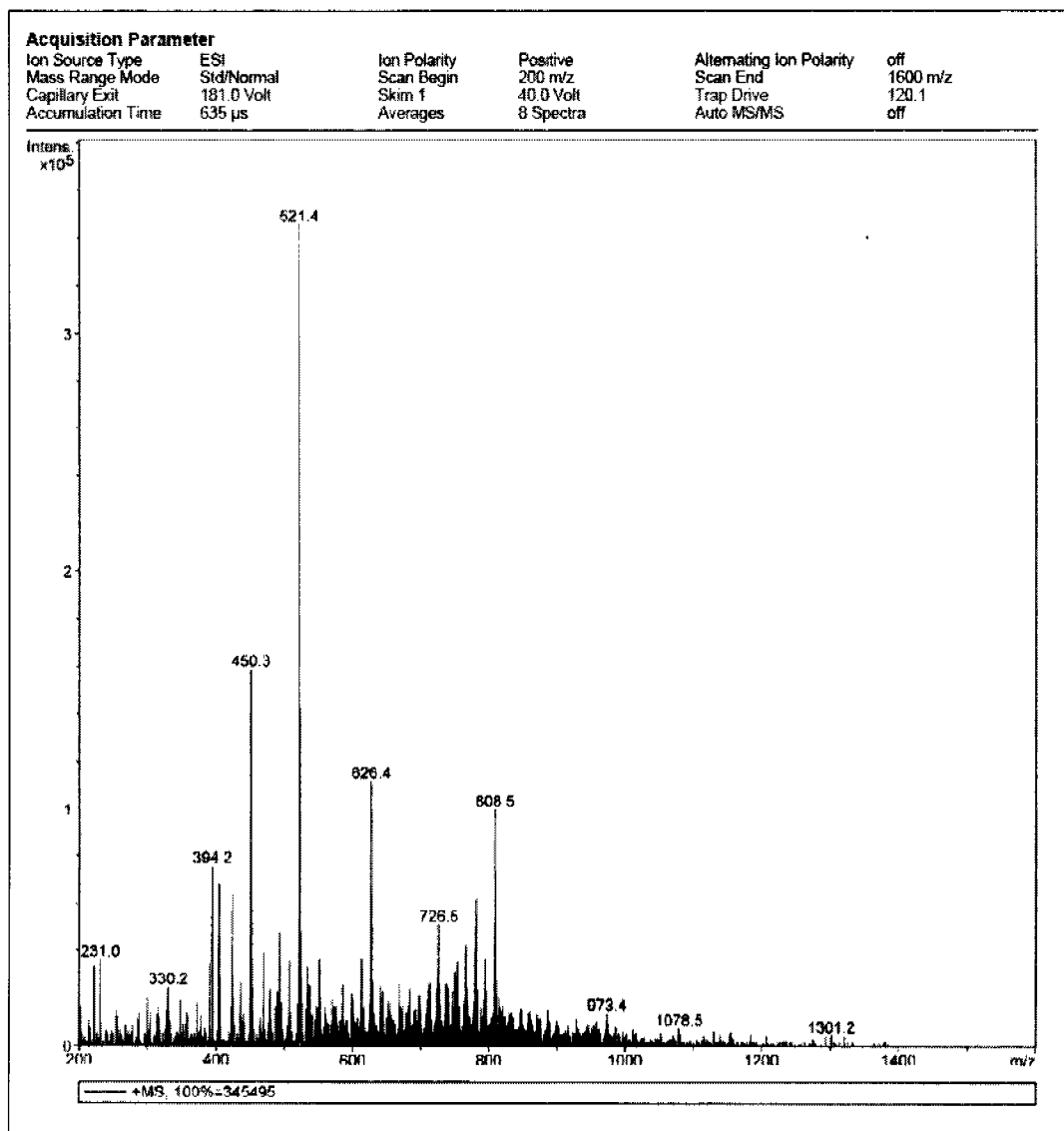


Figura 4.41: Electropray del polímero 200 a 1600m/z.

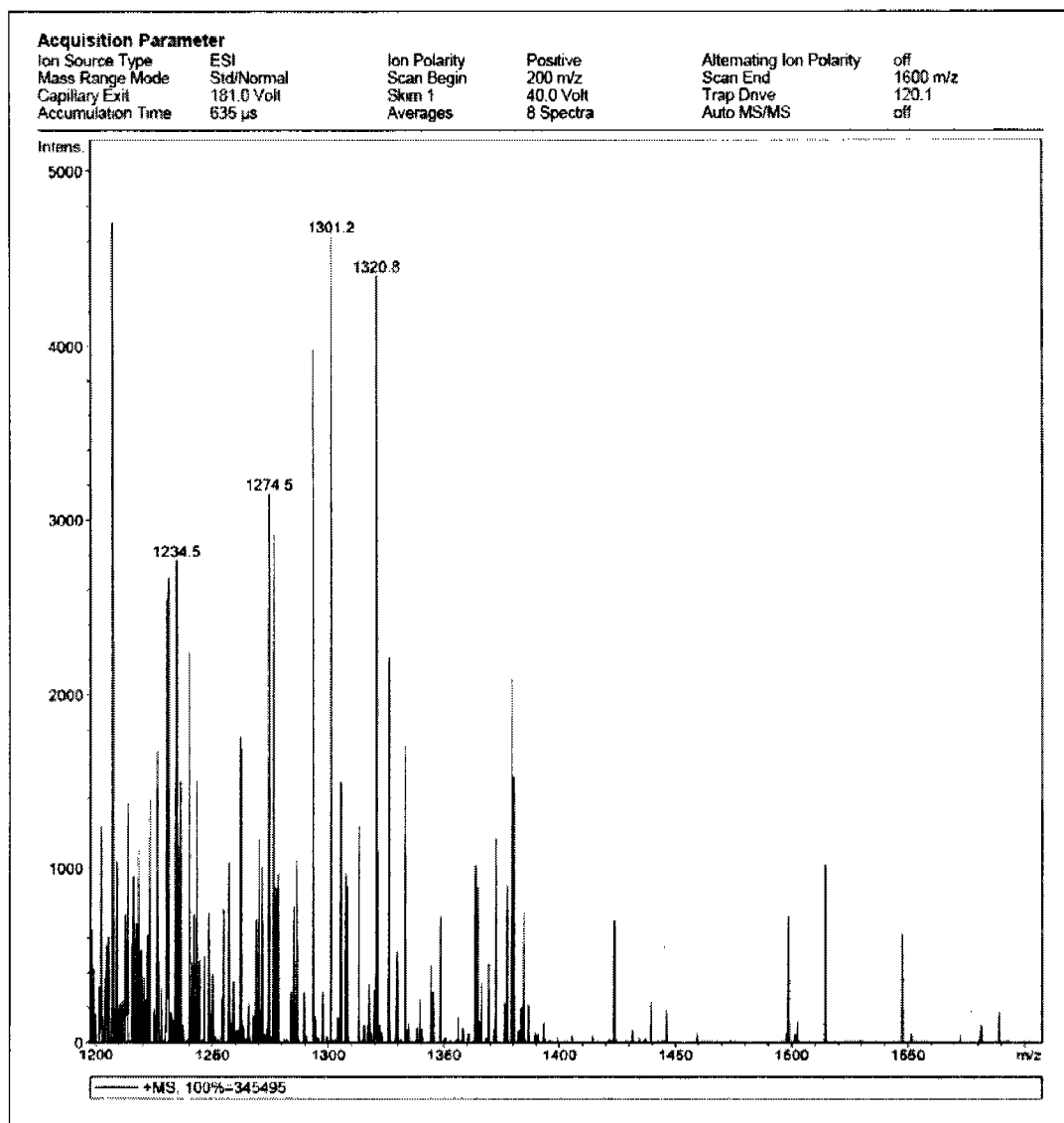


Figura 4.42: Electrospray del polímero 1200 a 1600m/z.



# Bibliografía

- [1] <http://www.jornada.unam.mx/2000/nov00/001106/oriente-d.htm>
- [2] <http://www.wsws.org/es/articles/2002/feb2002/lima-f13.shtml>
- [3] <http://www.monografias.com/trabajos5/desmu/desmu2.shtml>
- [4] Arthur F. Grand, Charles A. Wilkie, 2000, *Fire Retardancy of Polymeric Materials* Marcel Dekker Inc. EUA.
- [5] Kirk-Othmer. 1978, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 3, 3ª Ed. JWS EUA
- [6] Patente Británica 551. (1735)
- [7] Gay-Lussac, J. L., *Ann Chim*, 1821, 18,2,p. 211.
- [8] Perkin, W. H., *J. Ind. Eng. Chem.*, 1913, 5,57. *Met. Chem. Eng.*, 1912, 10, p 636.
- [9] Diccionario *Oceano uno*.
- [10] Brydson, J. A., 1975, *Plastic Materials*, 3ª Ed, the Whitefriars Press, Inglaterra.
- [11] Drake, Jr., G. L., 1975, *Textile Flammability, a Handbook of Regulations, Standards and Test Methods* American Association of Textile Chemists and Colorists. Research Triangle Park N.C.
- [12] Smith, W. C., *High Performance and High Temperature Resistant Fibers -Emphasis on Protective Clothing*. Industrial Textile Associates, 21 septiembre 1999.
- [13] Corbman, B. P. 1985, *Textile Fibersto Fabric* 6ª Ed. McGraw Hill, Singapur.

- [14] Yang, H. H., 1993, *Keular Aramid Fiber* JWS Inglaterra.
- [15] Young, J. B., Landry, J. G. N., Cavoulacos, V. N., *Composite Structures*, 1994, 27(4), p-457-469.
- [16] Gächter, R.; Müller, H.; 1983, *Plastics Additives*, 2<sup>a</sup> Ed. Hanser Publishers, Alemania.
- [17] Hay, Y.; Ronyzhen, R.; Chunhu, T.; Hongyun, L.; *Scripta Materialia* 1996, 35(12), p1379-1384.
- [18] [http://www.chem.uwec.edu/Chem405\\_S01/malenirf/project.html](http://www.chem.uwec.edu/Chem405_S01/malenirf/project.html)
- [19] [http://www.uvexs.com/news/UVEXS\\_News\\_2001.pdf](http://www.uvexs.com/news/UVEXS_News_2001.pdf)
- [20] Sokol, A. A.; *Metal Finishing*, 2000, 98(6), p-246-253.
- [21] Sloan, D. A., *Polymeric Imaging*, 19-octubre-2004 en <http://www.screenweb.com/index.php/channel/6/id/1737>
- [22] <http://www.sartomer.com>
- [23] Su Kim, D; Hyun Seo, W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 92(6), p-3921-3928.
- [24] <http://www.nordson.com/NR/rdonlyres/1932CFBA-9770-4456-8464-AEA02EE9029F/0/UVChemistries.pdf>
- [25] <http://icccexplore.iccc.org/icl3/4715/13135/00598354.pdf?arnumber=598354>
- [26] US 3671542. Stephanie Louis Kwolck
- [27] US 3819587. Stephanie Louis Kwolck
- [28] US 3673143. Thomas I. Blair, Paul W. Morgan.
- [29] US 3817941. Thomas I. Blair, Paul W. Morgan
- [30] US 6416939. Kazuto Shimada, Kazuto Kunita
- [31] Williams, R. H.; Hamilton, L. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74(21) p 5418-5420.
- [32] Rauhut, M. M.; Hechenbleikner, I.; Currier, H. A.; Wystrach, V. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(24) p 6690-6691.

- [33] Lim, M. D.; Lorkovic, I. M.; Ford, P. C.; *Inorg. Chem.*, 2002, 41(4) p 1026-1028.
- [34] Longhi, R; Ragsdale, R, O; Drago R. S.; *Inorg. Chem.*, 1962, 1(4) p768-770.
- [35] Abu-Omar, M. M; Espenson, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(1) p 272-280.
- [36] Lipshutz, B. H.; Blomgren, P. A.; *Organic Letters*, 2001, 3(12) p 1869-1871.
- [37] Johnson, A. Jr.; Wilcox, C. F., *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 6<sup>a</sup> Ed, MacMillan, Inglaterra, p 298.
- [38] *Macromolecules Reports*, 1996, A33 (Suppl. 3&4), p2929-2936.
- [39] *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 1, p 109; vol. 5, p 17.
- [40] Wilcox Jr., C.; Wilcox M.; 1995 *Experimental Organic Chemistry. A Small Scale Approach*, 2<sup>a</sup> Ed. Prentice Hall EUA.
- [41] Du, G., Espenson, J. H.; *Inorg. Chem.*, 2005, 44(7), p-2465-2471.
- [42] US 6416939.
- [43] UD 3063966. Stephanie Louis Kwolek, Paul Winthrop Morgan, Wayne Richard Sorenson
- [44] Periasamy M, Thirumalaikumar M. *Journal of Organometallic Chemistry* 2000, 609(1-2), p 137-151.
- [45] Santaniello, E.; Ferraboschi, P.; Sozzani, P.; *J. Org. Chem.* 1981, 46(22), 4584-4585.
- [46] Brown, H. C.; Subba Rao, B. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78(11), p 2582-2588.
- [47] Brown, H. C.; Subba Rao, B. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81(24), p 6423-628.
- [48] Varma, R.; Saini R. K.; *Tetrahedron Letters* 1997, 38(25) p 4337-4338.
- [49] Tuula, E. A.; Nieminen, Tapio A. Hase; *Tetrahedron Letters* 1987, 28(40) p 4725-4728.

- [50] *Synthetic Communications* 1997, 27(7) p 1291-1300.
- [51] Fieser L; Fieser M; 1976, *Química Orgánica Fundamental* Reverté España. p198
- [52] Marvel, C. S.; Scherz, G. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65(), p2054-2058.
- [53] *Synthesis, International Journal of Methods and Synthetic Organic Chemistry* 1985, p1159-1160.
- [54] *Synthesis, International Journal of Methods and Synthetic Organic Chemistry* 1978, p 891.
- [55] Evans, D. A.; Nelson, S. C.; Gagné, M. R.; Muci, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115(21) p 9800-9801.
- [56] Node, M.; Nishide, K.; Shigeta, Y; Shirski, H.; Obata, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122(9) p 1927-1936.
- [57] Souppe, J. L.; Collin, J.; Kagan, H. B.; *J. Org. Chem.* 1984, 49(11) p 2045-2049.
- [58] Strickler, J.R.; Bruck, M.A.; Wexler, P.A.; Wigley, D.E.; *Organometallics* 1990, 9(1) p 266-273.
- [59] Ooi, T.; Miura, T.; Maruoka, K.; *Angewandte Chemie Int.* 1998, 37(17), p 2347-2349.
- [60] Ooi, T.; Miura, T.; Maruoka, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120(41), p10790-10791.
- [61] Nakano, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y.; *Tetrahedron Letters* 2000, 41(10) p 1565-1569.
- [62] Suir, J. T.; Vu, T.; Hernández, A. Congdon, J.; Singaram, B.; *Tetrahedron Letters* 2002, 43(20) p 3649-3652.
- [63] Luche, J. L.; Gemal, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101(19) p 5848-5849.
- [64] Doering, W.E.; Aschner, T.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75(2) p 393-397.
- [65] Robins, R. J.; Sarker, S.; Samano, V.; Wnuk, S. F.; *Tetrahedron* 1997, 53(2) p 447-456.

- [66] Di Cosimo, J. I.; Acosta, A.; Apcesteuguía, C. R.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005, 234( ), p 111-120.
- [67] *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1977, vol 15( ),p 3039-3046.
- [68] Boyer, J. H.; Alul, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81(9), p 2136-2137.
- [69] *Organic Synthesis*, Coll Vol 3, p 183, Vol 28 p 26.
- [70] *Organic Synthesis*, Coll Vol 5, p361, Vol 45 p 33.
- [71] *Organic Synthesis*, Coll Vol 1 p 52; vol 3 p 11.
- [72] McMaster, L.; Ahmann, F. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50(1), p 145-149.
- [73] DE1,026,750 Rudolf Mory, Ernst Stöcklin, Max Schmid; DE3,220,729 Walter Böckmann, Friedrich Brühne, Karl-August Lipper; US4,528,146 Walter Böckmann, Friedrich Brühne, Karl-August Lipper .
- [74] EP50,775 Rudolph Udo, Dieter Freitag, Ludwig Bottenbruch, Manfred Schmidt; DE3,040,295, Rudolph Udo, Dieter Freitag, Ludwig Bottenbruch, Manfred Schmidt; US4,382,898 Rudolph Udo, Dieter Freitag, Ludwig Bottenbruch, Manfred Schmidt.
- [75] US5,750,779 Teruyuki Nagata, Hidetoshi Hayashi, Hideki Mizuta.
- [76] US5,113,016, Robert L. Seagraves; US4,764,310, Hans-Josof Buysch; US6,429,334, Gordon L. Thayer Jr.
- [77] *Khimicheskaya Promyshlennost* 1986, (2), 76-9.
- [78] JP51,105,027 Osnov. Organ. Sintez I Neftekhimiya, Yaroslavl, 1981, 14, p 51-5. Huaxue Shiji 2003, 25(2) 118. JP09,067,302 Huaxue Shijie (1994), 35(10) 518-19. CN1,072,925 JP5,051,347 CN1,054,062 JP63,014,753, JP05,041,623 DE3535984, US476,410 SU486,668 54,073,720
- [79] *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 2000, 38(), p2918-2018.
- [80] *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1975, 16(1), p 663-667.
- [81] *Diss. Abstr. Int. B.* 1976, 37(5), p

- [82] Parrilla F, C. *Resinas poliéster, plásticos reforzados* 1976, 4ª Ed. La Ilustración, México.
- [83] Trejo A., C; *La técnica del moldeo manual con fibra de vidrio* 1983 ATC, México.
- [84] Cook, D. W.; et. al. *J. Applied Polymer Science* 1997, 64(4) p.769-781.
- [85] Nicholas, A. M., Golubovic, A.; *Journal of the American Chemical Society*, 1959, 81, p 5824.
- [86] Gaskell J., S.; *Journal of Mass Spectrometry* 1997, 32, p677- 688.
- [87] Mann, M.; Meng K, C.; Fenn B, J. *Anal Chem* 1989, 61, p 1702-1708.
- [88] Fenn B, J.; Mann, M.; Meng K. C.; Wong F. S.; Whitchouse M, C.; *Science* 1989, 246, p 64 71.
- [89] [http://www.omniinternational.us/wst\\_page5.html](http://www.omniinternational.us/wst_page5.html)
- [90] Mark, Bikales, Overberger, Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vol 11, p315-444 2ª Ed. Wiley Interscience.