



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NUEVOS POLÍMEROS
FUNCIONALES POLIARILENOXIENDIOLES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALICIA ARLEN ARELLANO GARCÍA



México D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO:

PRESIDENTE: Q. JOSÉ MARÍA GARCÍA SAIZ

VOCAL: M. C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SECRETARIO: DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN

1er. SUPLENTE: DRA. ELENA IVANOVNA KLIMOVA

2° SUPLENTE: Q. MA. DE LOS ÁNGELES OLVERA LEÓN

LUGAR DE REALIZACIÓN:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM. L- 9 EDIFICIO E

ASESOR:

DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN

SUSTENTANTE:

ALICIA ARLEN ARELLANO GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

Gracias **Dr. Mikhail Zolotukhin** mi asesor, por su apoyo, guía y paciencia, por la ayuda que me brindó al darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo. Por creer en mí en este momento.

Gracias a la **UNAM** por brindarme educación desde el bachillerato, por todas las oportunidades que brinda a lo jóvenes mexicano y extranjeros.

Gracias a la **Facultad de Química** por haberme prestados sus instalaciones a lo largo de mi formación. A los profesores que en ella imparten conocimiento.

Gracias al CONACyT por la beca otorgada mediante el proyecto número 60942 para la terminación de este trabajo.

A la Q. *Ma. del Carmen Gutiérrez Hernández* gracias por todas las técnicas y procedimientos que me mostraste con paciencia, por permitirme modificar uno de los polímeros en los que has trabajado tanto tiempo y sobre todo por haberme ofrecido una amistad sincera.

Al *M. Gerardo Cedillo* por compartir sus conocimientos y por la ayuda para facilitarnos los espectros de resonancia magnética, al *Q. Esteban Fregoso* por su apoyo en la realización de técnicas térmicas, al *M en C. Salvador López* por su colaboración en los estudios de GPC. Colaboradores del Instituto de Investigaciones en Materiales.

A el *M. en C. Jorge Cárdenas*, las técnicas de RMN, *M. en C. Isabel Chávez* y *M. en C. Nieves Zavala* del Instituto de Química por facilitar los espectros de RMN y sus sabias opiniones.

A Q. Humberto Ríos de la Universidad Iberoamericana por su atenta ayuda para obtener las caracterizaciones de volumen libre de los polímeros.

Al Q. Alfredo Cruz Rosado y M. C. Ma. Teresa Guzmán por su apoyo, guía y enriquecedoras opiniones durante el desarrollo de este tema, por la amistad mostrada durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

GRACIAS

Con amor a las personas que contribuyeron al término de mis estudios de licenciatura:

A mi madre que nunca me ha dejado sola y me acepta con todos mis defectos, con respeto y admiración, quiero ser mejor para ti mami. Te amo.

Alicia A. García Jasso

A mi tía, amorosa guía para mí y mi familia:

Ma. Teresa Olmos Jasso

En memoria de mi abuelita

Ma. Paz Jasso Roa

Pies pa´ que los quiero... si tengo alas para volar...

Frida Kahlo.

A mis hermanos con amor, gracias por haber estado conmigo todo este tiempo y haberme hecho la vida más hermosa con su presencia

Jesús A. Arellano García
y
Omar D. Arellano García

A mi padre con amor

Juan J. Arellano Borjas

Te quiero y te admiro

Norberto García Jasso

A mi amiga incondicional al final de la carrera (mas vale tarde que nunca)

Eva E. Hernández Hernández

*Te quiero **Alex.***

INDICE

Nomenclatura	8
1. Introducción	9
1.1 Planteamiento del problema	9
1.2 Objetivo	10
1.3 Hipótesis	10
2. Marco teórico	13
2.1 Definición de polímero	13
2.2 Clasificación	14
2.2.1 Clasificación por sus unidades repetitivas	14
2.2.2 Clasificación por la configuración de las cadenas	15
2.2.3 Clasificación según la estructura	19
2.2.4 Clasificación por el mecanismo de polimerización	20
2.3 Modificación química de polímeros	21
2.4 Ejemplo de reacciones de modificación química en polímeros	23
2.5 Síntesis de nuevos polímeros utilizando superáridos: reacciones de polihidroalquilación	25
2.6 Técnicas de caracterización	29
2.6.1 Teoría de espectroscopía Infrarroja (IR)	
2.6.2 Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (IR-FT)	31
2.6.3 Teoría de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	32
2.6.4 Espectroscopía de RMN-FT	33
2.6.5 Pruebas de solubilidad	35
2.6.6 Análisis térmico	35
2.6.7 Teoría de calorimetría diferencial de barrido DSC (<i>differential scanning calorimetry</i>)	36
2.6.8 Termogravimetría	36

2.6.9	Análisis termogravimétrico TGA (<i>thermogravimetric analysis</i>)	37
2.6.10	Medición de viscosidad inherente	37
3.	Desarrollo experimental	39
3.1	Materiales	39
3.2	Reactivos	39
3.2.1	Purificación de isatina	40
3.2.2	Destilación de 1-metil-2-pirrolidona (NMP)	41
3.3	Síntesis del polímero 3	42
3.4	Modificación química del polímero 3	42
3.5.1	Reacción con bromoacetato de terbutilo	43
3.5.2	Reacción con formaldehído	44
4.	Discusión de resultados	46
4.1	Estructura	46
4.1.1	Síntesis del polímero	46
4.1.2	Determinación de las condiciones de reacción	48
4.1.3	Reacción del polímero 3 con bromoacetato de terbutilo	50
4.1.4	Reacción del polímero 3 con formaldehído	52
4.1.5	Reacción del polímero 3 con bromuro de propargilo	53
4.1.6	Reacción del polímero 3 con bromuro de alilo	55
4.1.7	Reacción del polímero 3 con 4-(terbutil) bromobenceno	56
4.1.8	Reacción del polímero 3 con bromuro de 1-metil-3-trifluorometil benceno	58
4.1.9	Reacción del polímero 3 con 2,3,4,5,6 pentafluoro bromobenceno	60
4.1.10	Reacción del polímero 3 con 1-bromoacetil pireno	61
4.2	Mecanismo de reacción de modificación química	63

4.3 Propiedades	64
4.2.1 Solubilidad	64
4.2.2 Viscosidad inherente	65
4.2.3 Análisis térmico	66
4.2.3.1 Análisis térmico del polímero (3)	66
4.2.3.2 Polímero 3A	67
4.2.3.3 Polímero 3B	68
4.2.3.4 Polímero 3C	69
4.2.3.5 Polímero 3D	71
4.2.3.6 Polímero 3E	71
4.2.3.7 Polímero 3F	72
4.2.3.7 Polímero 3G	73
4.2.3.8 Reacción 3H	73
5. Conclusiones	75
6. Referencias	77
7. Anexos	78

NOMENCLATURA

COSY	<i>correlation spectroscopy</i> espectroscopia de correlación
DACRON	nombre comercial del polietilentereftalato
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> , Calorimetría diferencial de barrido
δ	desplazamiento químico
DMF	dimetilformamida
GPC	<i>gel permeation chromatography</i> , cromatografía de permeación en gel.
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> , correlacion de enlace multiple heteronuclear
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i> , coherencia múltiple cuántica heteronuclear
IR-FT	<i>infra red fourier transform</i> infrarrojo transformada de Fourier
NMP	1-metil 2-pirrolidona
NOESY	<i>nuclear overhauser effect spectroscopy</i> , espectroscopia nuclear de efecto overhauser
PET	poli (etilen tereftalato)
ppm	partes por millón
PTFE	politetrafluoro etileno expandido
RMN	resonancia magnética nuclear
THF	tetrahidrofurano
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i> , ácido trifluoroacético
TFSA	trifluoromethanesulfonic acid, ácido trifluoro metano sulfónico o ácido triflico
TGA	<i>thermogravimetric analysis</i>

1. INTRODUCCIÓN

La modificación química es una ruta para conseguir cierto control sobre las propiedades de un polímero dado. Los polímeros que se obtienen difieren en su morfología, reactividad y sus propiedades físicas con respecto al polímero inicial.

1.1. Planteamiento del problema

Muchas reacciones de modificación química han demostrado ser eficientes en la obtención de nuevos materiales con propiedades variadas y la síntesis de polímeros no es la excepción, siendo la modificación química una ruta para la obtención de polímeros con propiedades deseables.

Durante los últimos años en el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado una nueva ruta de síntesis para obtener polímeros a partir de compuestos carbonílicos con compuestos aromáticos catalizados por superácidos, mediante esta ruta de síntesis se han obtenido polímeros con altos rendimientos, altas temperaturas de transición vítrea y alta termoestabilidad.

Además los polímeros obtenidos poseen sitios reactivos para modificaciones químicas posteriores.

La tarea en la presente tesis es:

1º La síntesis del polímero polidifenilenoxiindol a través de la policondensación de isatina con bifenilo catalizada por superácidos (figura 1).

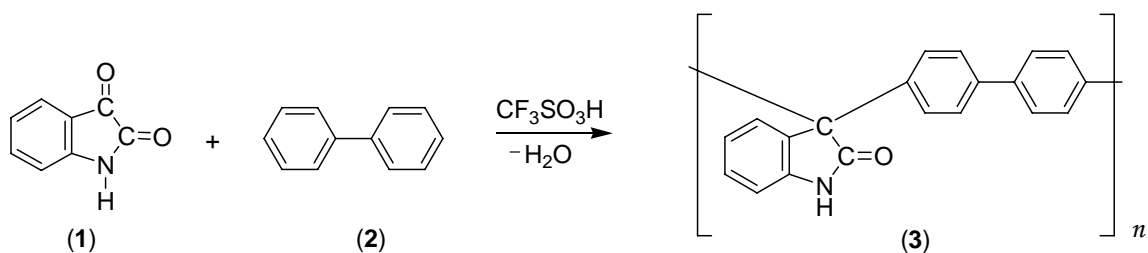


Figura 1. Reacción de síntesis del polímero (3).

2º Modificar químicamente al polímero (3) a través de reacciones con hidrocarburos bromados.

1.2. Objetivo

Modificar las propiedades del polímero (3) mediante reacciones químicas insertando distintos grupos funcionales con la finalidad de generar una nueva gama de aplicaciones.

Sintetizar y caracterizar polímeros basados en el polímero poli(difeniloxiindol) (3) con respecto a su estructura utilizando técnicas de IR y de RMN y de sus propiedades físicas como lo son la solubilidad, estabilidad térmica y volumen libre.

1.3. Hipótesis

En publicaciones recientes [1] se ha observado que un polímero de poli(arilenoxiindol) se puede modificar químicamente mediante reacciones sencillas a temperatura ambiente.

En la figura 2 se muestra cómo reacciona un polímero ramificado derivado de la isatina con bromoacetato de terbutilo en disolución de DMF, utilizando K_2CO_3 como catalizador, a temperatura ambiente durante 24 horas.

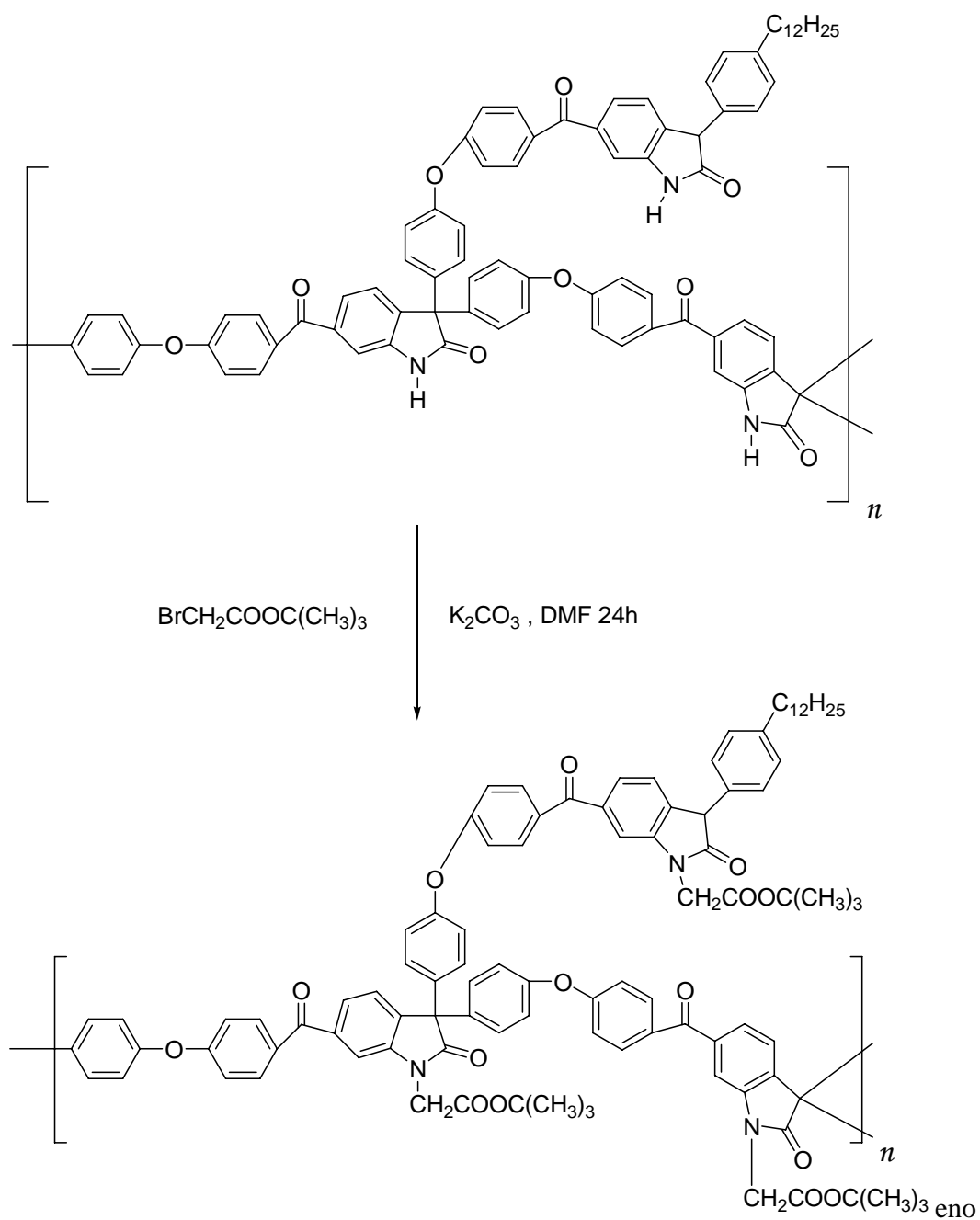


Figura 2. Reacción de modificación química de un polímero ramificado [1].

Se puede observar que el polímero (3) contiene un sitio reactivo (el enlace N-H) similar al presentado en la figura 2, es por esta razón que se puede sugerir que el polímero (3) podría llegar a ser modificado de la misma manera (figura 3).

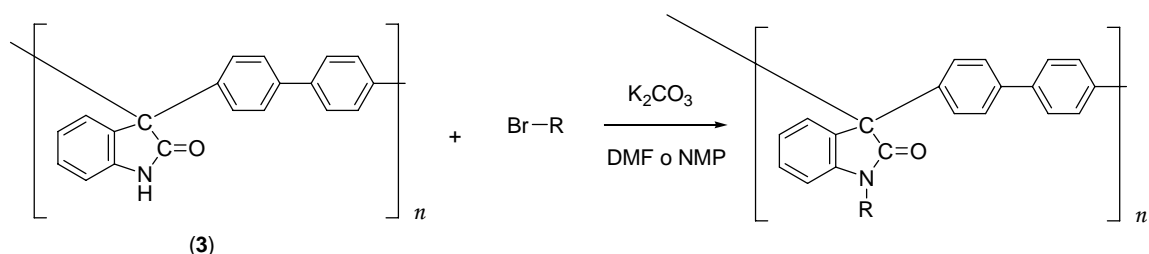


Figura 3. Reacción general de sustitución química del polímero (3).

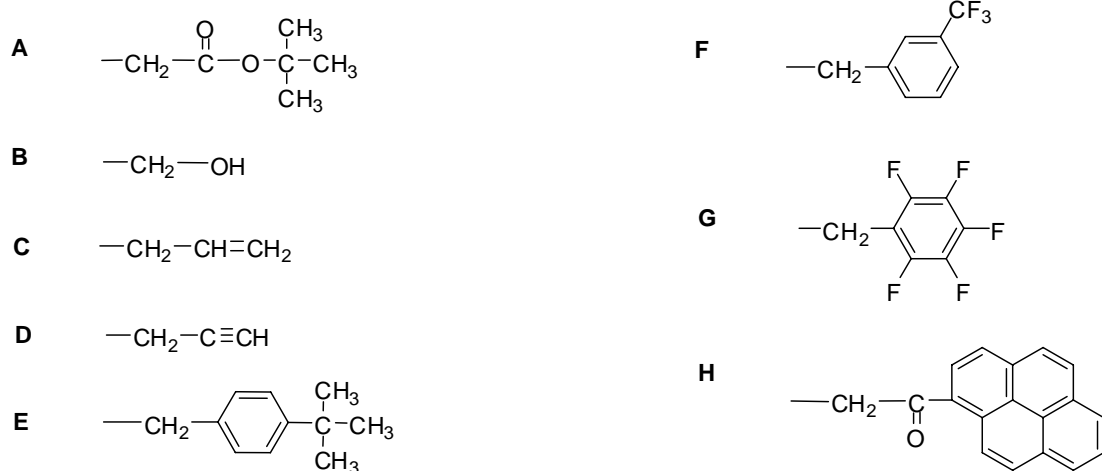


Figura 4. Monómeros empleados para la modificación química del polímero (3)

Se eligieron monómeros (figura 4) con base en su alta reactividad y a la capacidad de los mismos de modificar propiedades del polímero como reactividad, solubilidad y volumen libre.

2. MARCO TEÓRICO

El capítulo presente consta de una breve descripción de lo que es un polímero, sus clasificaciones, aspectos teóricos de las modificaciones químicas y algunos ejemplos de reacciones de modificación para algunos polímeros.

2.1 Definición de polímero

La palabra polímero es derivada del griego *poli* y *meros* (muchas y partes respectivamente), algunos científicos prefieren utilizar el término macromolécula [2].

En 1926 Herman Staudinger presentó sus descubrimientos sobre la química macromolecular, tomando como base productos obtenidos por hidrogenación del caucho natural obtenido de plantas tropicales, dedujo que las altas viscosidades que se presentaban en las disoluciones diluidas no podían ser sino el reflejo de su elevado peso molecular.

La hipótesis de H. Staudinger fue que su peso molecular elevado podría explicarse si esas sustancias estuvieran constituidas por largas cadenas de átomos unidos por enlaces covalentes, consecuencia de la repetición a lo largo de cada cadena de unidades más pequeñas [3].

Un polímero es una molécula construida mediante la unión de un gran número de moléculas pequeñas, estas moléculas que se combinan para formar las moléculas de polímero se llaman monómeros y las reacciones mediante las cuales se combinan se denominan reacciones de polimerización [4].

2.2 Clasificación

El término polímero es usado para describir sustancias de alto peso molecular, sin embargo esta definición es muy amplia por ello es conveniente dividir en subcategorías de acuerdo al peso molecular y a su estructura [5].

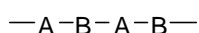
2.2.1 Clasificación por sus unidades repetitivas

Según la disposición de las unidades repetitivas a lo largo de las cadenas, los polímeros se clasifican en [3] :

a) Homopolímeros: sólo un tipo de unidad repetitiva forma las cadenas del polímero.



b) Copolímeros: cuando en un proceso de polimerización son utilizados dos o más monómeros diferentes químicamente el polímero resultante es un copolímero:



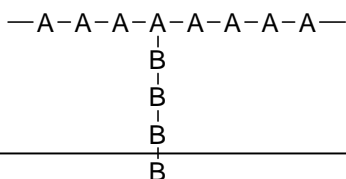
Estas unidades repetitivas pueden tener distinto orden dentro de la cadena polimérica, siendo una subclasificación:

-al azar $\text{—A—B—B—A—B—A—A—A—B—}$

-alternada $\text{—A—B—A—B—A—B—A—B—A—}$

-en bloque $\text{—A—A—A—A—B—B—B—B—A—}$

-de injerto si el polímero de bloque forma ramificaciones



En el caso de polímeros de bloque se conservan muchas de las propiedades de los homopolímeros de los cuales partieron.

2.2.2 Clasificación por la configuración de las cadenas

a) Lineales: Consisten en una larga cadena de átomos que contienen adjuntos grupos sustituyentes. Son generalmente solubles, en estado sólido y a temperatura ambiente existen como elastómeros, materiales flexibles o termoplásticos semejantes al vidrio [4].

Están formados por monómeros bifuncionales y se pueden diferenciar fácilmente porque solo tienen dos extremos, el ejemplo más común es el polietileno (4) (figura 5).

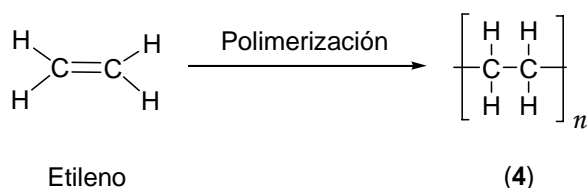


Figura 5. Polimerización del polietileno.

b) Ramificados: Se pueden visualizar como polímeros lineales con ramificaciones agregadas a la cadena principal, son generalmente solubles, de hecho son muy similares a los polímeros lineales en varias de sus propiedades. Sin embargo, se pueden distinguir de los polímeros lineales por su menor tendencia a cristalizar o por su diferencia de viscosidad en disolución.

Los polímeros ramificados pueden hincharse en ciertos disolventes y no disolverse completamente [4].

Los polímeros ramificados son formados a partir de monómeros trifuncionales para poder generar subcadenas perpendiculares a la cadena principal (figura 6).

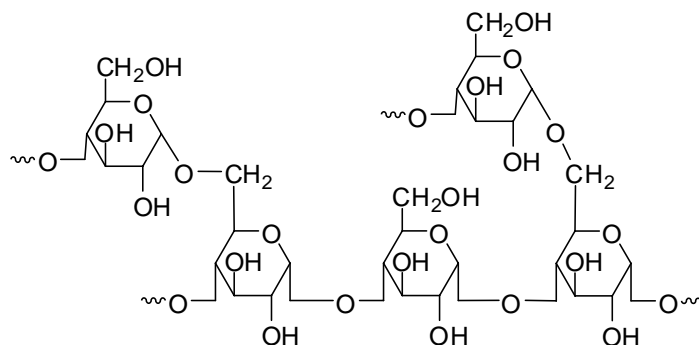


Figura 6. Estructura de un polisacárido (amilopectina) un polímero ramificado.

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

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



Figura 7. Estructura de un polímero entrecruzado.

d) Estrellas o dendrímeros. Los polímeros de estrella tienen brazos que convergen en un núcleo común (figura 8.a). El número de brazos puede variar de 3 a 6. Pueden ser elaborados por la creciente polimerización de un núcleo multifuncional o la vinculación de moléculas de polímeros preformados al núcleo mediante una reacción final del polímero. En principio no hay límite para el número de brazos.

Los polímeros tipo dendrímeros usualmente se extienden en tres dimensiones y la forma global exterior es muy parecida al de una esfera (figura 8.b). Pueden ser producidas de dos formas, la primera es mediante un centro multifuncional accesible a reacciones, esto mediante monómeros trifuncionales o más, el crecimiento se presenta en forma de capas o generaciones, con cada capa existe una duplicación del número de moléculas y de sitios reactivos en la superficie de la molécula.

Como aumenta el número de ramificaciones y la zona de reacción se mueve más lejos del centro, existe menos espacio para futuras reacciones. Es así como estas moléculas alcanzan el tamaño de 3 ó 4 capas que impiden un mayor crecimiento.

Un segundo método es la síntesis de cada brazo ramificado y la vinculación en una etapa final hasta la médula o centro.

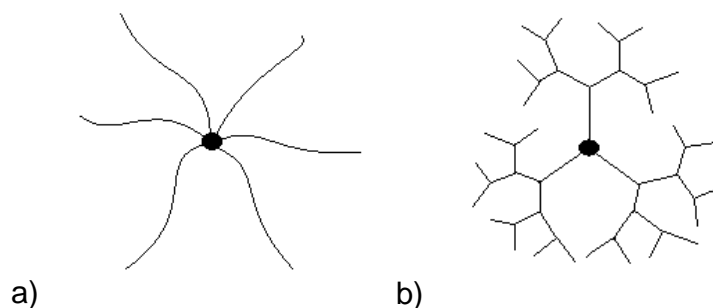


Figura 8. Estructura de un polímero: estrella a) y dendrímeros b).

e) Ciclolineales: son un tipo especial de los polímeros lineales formados por un sistema de anillos (figura 9). Las propiedades de estos polímeros son muy similares a las de los polímeros lineales, a excepción de que su solubilidad es más baja y su tendencia a cristalizar es alta.

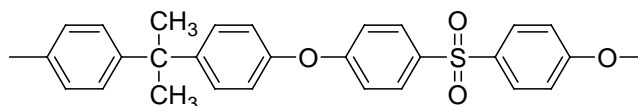


Figura 9. Polisulfona estructura ciclo lineal.

f) de escalera: consiste en moléculas de polímeros lineales que son vinculados mediante un enlace de forma secuencial (figura 10). Podría existir una confusión con los polímeros lineales, sin embargo los polímeros de escalera presentan una muy buena termoestabilidad porque el decremento de peso molecular es producto del rompimiento de de dos enlaces.

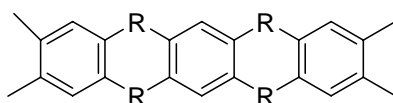


Figura 10. Estructura de un polímero de escalera.

g) ciclo matriciales: algunos polímeros son la unión de matrices extendidas en tres dimensiones, anillos inorgánicos y orgánicos pueden ser incorporados al sistema, ejemplo de éstos son las siliconas (figura 11).

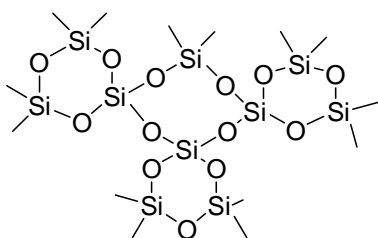


Figura 11. Estructura de la resina silicona.

Los polímeros ciclo matriciales son altamente insolubles, rígidos, con alta temperatura de fusión y usualmente son estables a altas temperaturas.

2.2.3 Clasificación según la estructura

La clasificación que es referida a la estructura del material polimérico la propuso W. H. Carothers (1940) [4] :

a) Polímeros de condensación: son formados a partir de monómeros polifuncionales mediante varias reacciones de condensación de química orgánica, con la eliminación de una pequeña molécula (figura 12).

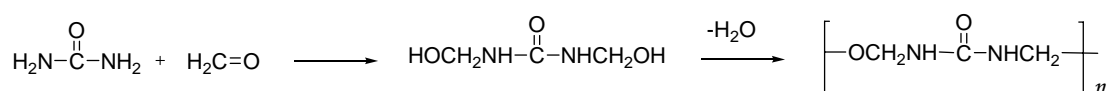


Figura 12. Formación de la resina urea-formaldehído.

La fórmula de la unidad repetitiva carece de un átomo que contenía el monómero precedente.

b) Polímeros de adición: son formados a partir de monómeros sin pérdida alguna de una molécula. A diferencia de los polímeros de condensación, los de adición conservan todos los átomos que formaban parte de los monómeros a partir de los cuales fueron formados.

Una característica importante es que los monómeros utilizados contiene un doble enlace C=C (figura 13).

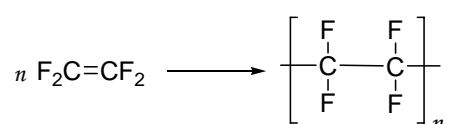
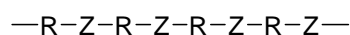
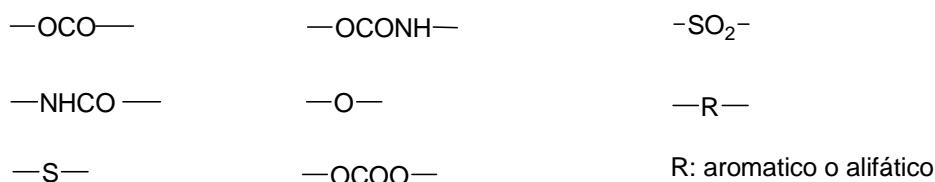


Figura 13. Síntesis de teflón (Poli(tetrafluoroetileno)).

Un polímero condensado es de la forma:



donde Z puede ser:



Sin embargo los polímeros de adición no contienen estos grupos funcionales en su cadena principal, sino que se presentan como grupos colgantes.

2.2.4 Clasificación por el mecanismo de polimerización

Esta clasificación fue definida por P. J. Flory (1957) [1], en ella se hace énfasis en la diferencia de cómo son construidas las cadenas poliméricas.

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

En este tipo de reacciones el monómero únicamente puede reaccionar con el centro activo y nunca con otra molécula de monómero (figura 14)

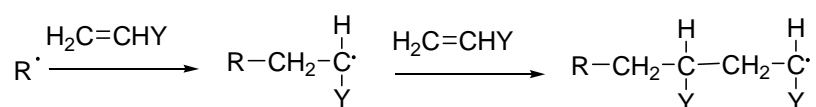


Figura 14. Reacción en cadena.

b) Polimerización en pasos: En este tipo de reacción el tamaño de la molécula se incrementa relativamente lento, este proceso es:

Monómero	+	monómero	dímero
Dímero	+	monómero	trímero
Trímero	+	monómero	tetrámero

Y así sucesivamente hasta que eventualmente las moléculas de los polímeros contienen un gran número de moléculas de monómeros. Cualquiera de estas moléculas puede reaccionar con otra de ellas durante el curso de la reacción.

Esto no implica que las reacciones en cadena sean más rápidas que la reacción por pasos, sino que el tiempo requerido para el crecimiento de cada molécula polimérica es menor.

2.3 Modificación química de polímeros

Se podría decir que existen dos razones que hacen deseable la modificación química de un polímero, una de ellas es generar a partir de un polímero nuevos materiales o producir polímeros que sean imposibles de obtener por otras vías.

Las reacciones de modificación química son reacciones de sustitución que buscan modificar alguna o varias de las propiedades de un polímero dado.

Distintas investigaciones van encaminadas hacia esta rama de la ciencia de polímeros ya que de un único polímero se pueden obtener una extensa variedad de nuevos polímeros con propiedades muy variadas.

El objetivo principal de estas investigaciones es obtener un alto rendimiento y una sustitución muy selectiva, es decir justamente en el lugar deseado.

Los polímeros sufren las mismas reacciones que sus homólogos de bajo peso molecular, usualmente asumiendo que la reactividad de un grupo funcional en un polímero y en una molécula pequeña es la misma, sin embargo en muchas ocasiones se han observado cambios en la velocidad de reacción y en la conversión en reacciones de materiales poliméricos que difieren con su homólogo de bajo peso molecular [4].

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

Las moléculas de polímero en disolución generalmente se presentan como rollos conformados aleatoriamente, por lo que si la concentración general de la solución es elevada es esencialmente cero en la superficie; en lo observado [2] una mayor concentración general no afecta la velocidad de reacción de un polímero. Es más eficiente la distribución de las cadenas poliméricas en la solución [4].

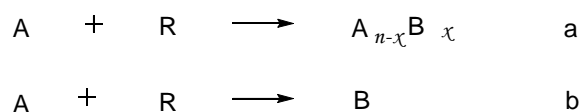


Figura 15. a) Transformación química de un polímero; b) reacción entre monómeros.

Plate y Noah [5] encontraron que en muchos casos la transformación química de un polímero (figura 15.a) en solución homogénea no se comporta como el modelo de reacción entre monómeros (figura 15.b), la diferencia puede radicar en tres aspectos:

a) Efectos de los grupos adyacentes: dependiendo de la tacticidad de los polímeros entre el sitio de reacción y sus dos unidades vecinales.

b) Efectos de solvatación: la polaridad de medio de reacción con el sitio reactivo es una función compleja que implica la naturaleza de las unidades vecinales, la concentración y de las interacciones polímero-disolvente.

c) Efectos de conformación: se refiere a cómo va progresando la reacción, las propiedades intrínsecas de la cadena como impedimento estérico, rigidez, expansión en el disolvente, se modifican continuamente a lo largo de la reacción, lo que da lugar a posibles perturbaciones en la cinética.

2.4 Ejemplos de reacciones de modificación química en polímeros

Las reacciones de las que se ha hablado con anterioridad son posibles para todo tipo de polímeros, siempre y cuando contenga en su molécula un sitio reactivo, desde los naturales como la celulosa y el caucho, hasta los polímeros sintéticos.

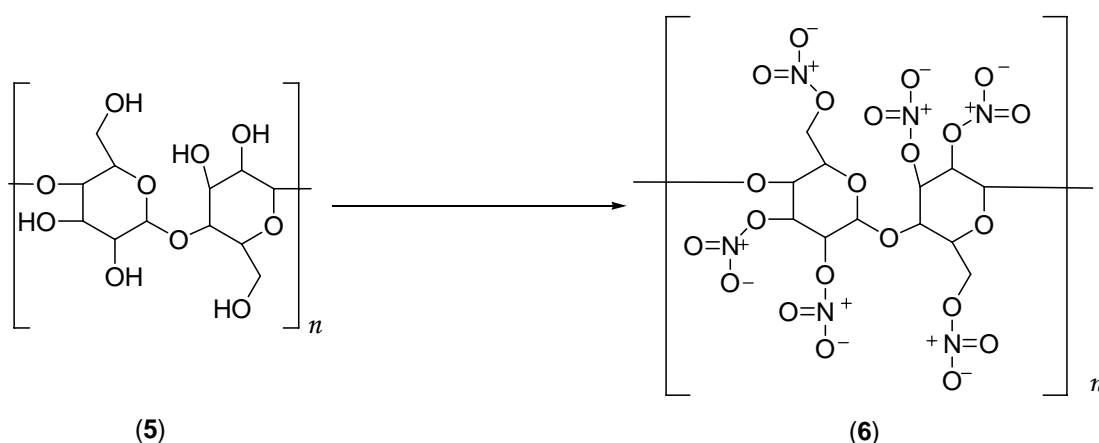


Figura 16. Reacción de formación de nitrocelulosa a partir de celulosa.

Un ejemplo de las reacciones de modificación química para la celulosa (**5**), es la producción de nitrocelulosa (**6**) (conocido material explosivo) que es utilizado como materia prima para la industria de recubrimientos, también se emplea para elaboración de explosivos y propulsores de cohetes (figura 16).

La celulosa es un polímero típico con grupos pendientes alifáticos; los grupos hidroxilos de la celulosa pueden reaccionar también con hidróxido de sodio formando alcóxidos y estos producir ésteres mediante la reacción clásica de Williamson.

De la misma forma los grupos pendientes ésteres como en el poliacetato de vinilo (**7**) pueden hidrolizarse para producir alcoholes como el alcohol polivinílico (**8**) (figura 17) [2].

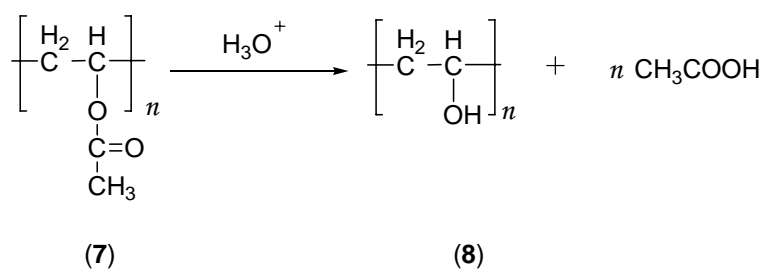


Figura 17. Reacción de modificación del poliacetato de vinilo.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos, nitrilos y amidas pueden hidrolizarse para dar ácidos policarboxílicos; ejemplo de esto es la reacción del poliacrilato de metilo (**9**) para producir ácido poliacrílico (**10**) (figura 18) [2].

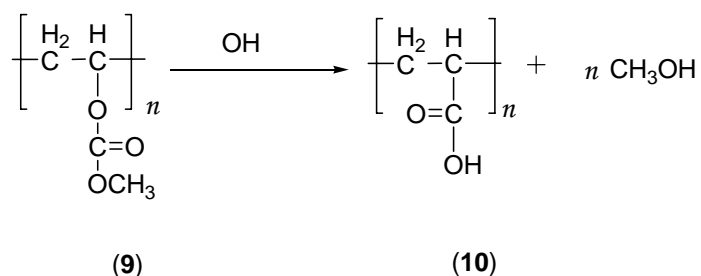


Figura 18. Reacción de modificación química del poliacrilato de metilo.

Este producto es empleado como descalcificante para calentadores de agua y como agentes de floculación.

Los polímeros que contienen grupos pendientes aromáticos experimentan todas las reacciones características del benceno, como son cloración, sulfonación, alquilación y halogenación [2]. Un ejemplo de estos polímeros es el poliestireno que sufre la reacción de cloración (figura 19).

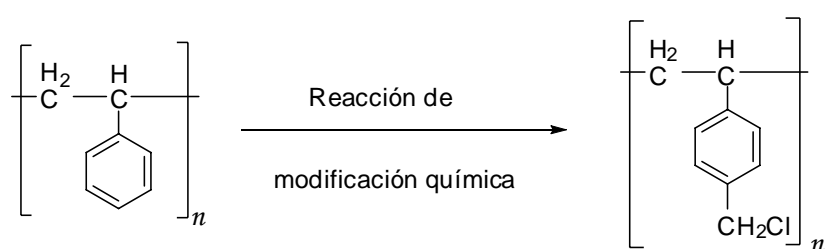


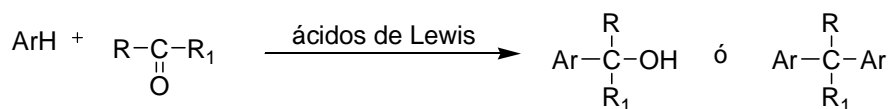
Figura 19. Reacción de modificación química del poliestireno.

Tras una primera reacción de modificación química un polímero puede volver a ser sometido a otra reacción de modificación química [2].

El poliestireno es uno de los polímeros que han sido sujetos a más modificaciones químicas debido a que es la materia prima para formar las resinas útiles para el tratamiento de agua, además de soporte para catalizadores [2].

2.5 Síntesis de nuevos polímeros utilizando superácidos: reacción de polihidroalquilación

La condensación de cetonas y aldehídos con compuestos aromáticos catalizada por ácidos es conocida como la reacción de hidroalquilación [6,7] (figura 20).



donde R y R₁ son H, alquilo o arilo

Figura 20. Reacción de hidroxialquilación.

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo de Friedel-Crafts. Esta reacción ha sido empleada en la preparación de colorantes y pigmentos, y varios monómeros [9] además de polímeros basados en formaldehído (por ejemplo, la resina de fenol-formaldehído, conocida como “bakelita” que fue el primer polímero comercial).

Se cree que la reacción de hidroxialquilación procede a través de intermediarios electrofílicos siendo catalizada por ácidos de Lewis.

En las últimas dos décadas el progreso en el ámbito científico se a visto reflejado, entre otras cosas, por el avance realizado en el área de las reacciones electrofílicas.

G. Olah, premio Nobel de Química en 1994, demostró que este tipo de reacciones pueden ser catalizadas por superácidos creando así el concepto de superelectrófilos para referirse a ciertas especies electrófilas con una alta reactividad en un medio superácido, como los dicationes [10].

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos, es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido como el ácido metansulfónico o trifluorometansulfónico.

La aplicación de los superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Crafts como en hidroxialquilaciones ha sido muy exitosa [10-13].

Así, Olah demostró que la isatina (1), que contiene dos grupos carbonílicos como parte del heterociclo, reacciona con benceno para dar 3,3'-difeniloxaindol (11) (figura 21) con un alto rendimiento, en presencia de ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

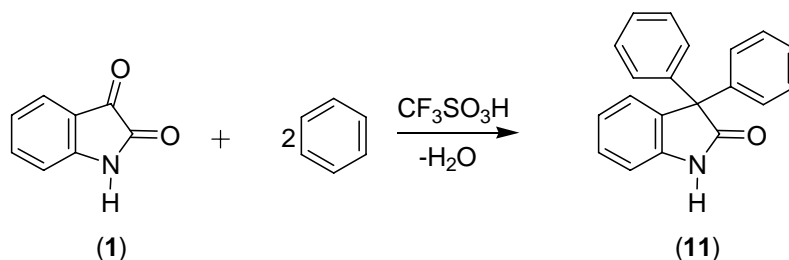


Figura 21. Reacción de la isatina con benceno.

Posteriormente M. Zolotukhin y H. Colquhoun [12-13] al aplicar estos conceptos de superelectrófilos al área de los polímeros abrieron nuevas posibilidades para la creación de nuevos polímeros.

Ellos propusieron por primera vez a las especies con 1,2-dicarbonilos como la isatina (1) como compuestos viables para sufrir la reacción de sustitución superelectrofílica aromática como medio de obtención de una nueva clase de polímeros llamados poliarilenoisoxaindoles, los cuales poseen un alto peso molecular (figura 22).

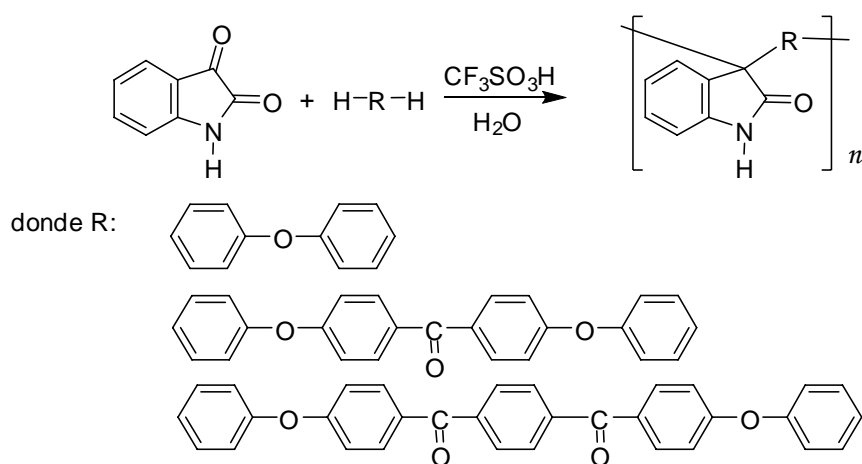


Figura 22. Síntesis de poliarilenoisoxaindoles

Las razones principales que dieron origen a la investigación de este tipo de polimerizaciones en el grupo de investigación de polímeros polifuncionales en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, son que estas reacciones constituyen una ruta corta para la obtención de polímeros novedosos, así como la disponibilidad de los monómeros comercialmente y las propiedades prometedoras de los polímeros que se han sintetizado; tales como una alta termoestabilidad y solubilidad en disolventes comerciales, lo que permite la preparación de membranas con posibles aplicaciones en la permeación de gases; todo esto se ha encontrado en investigaciones recientes, resultado del trabajo de la estudiante de doctorado *María del Carmen Gutiérrez Hernández*.

Los polímeros de los que se ha estado hablando son polímeros sintetizados a partir de los monómeros isatina (**1**) y bifenilo (**2**), *p*-terfenilo (**12**) y fluoreno (**13**) (figura 23).

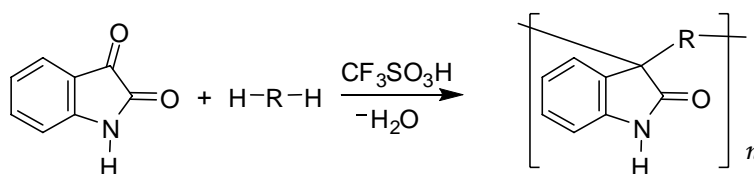
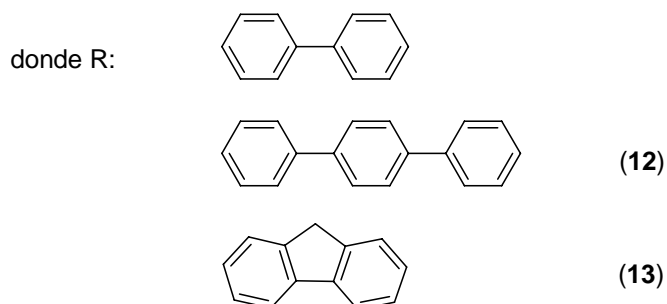


Figura 23. Síntesis de poliarilenoindoles.



Como puede observarse, este tipo de polímeros cuenta con un sitio activo, el enlace N-H, lo que abre posibilidades para poder controlar las propiedades de

los polímeros mediante reacciones de modificación química con monómeros que le den un mayor valor agregado a nuestro polímero base.

2.6 Técnicas de caracterización

Se aplicaron todas las técnicas ya conocidas y continuamente utilizadas por el equipo de trabajo de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Entre ellas destacan las técnicas de espectroscopía de absorción, que es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz [14].

En general, se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. A diferencia de las pruebas químicas, las técnicas espectroscópicas son no destructivas. Algunas técnicas espectroscópicas que se emplean en química orgánica para la determinación de estructuras son:

a) Espectroscopía infrarroja: observa las vibraciones de enlace y proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes en la muestra.

b) Espectroscopía de masas: bombardea las moléculas con electrones y las rompe. El análisis de las masas de los fragmentos resultantes permite conocer el peso molecular, posiblemente la fórmula molecular, e indicaciones acerca de los grupos funcionales.

c) Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: Observa los ambientes químicos de los átomos de hidrógeno y carbono, proporciona evidencia de la estructura de los grupos alquilo e indicaciones acerca de los grupos funcionales.

d) Espectroscopía ultravioleta: observa las transiciones electrónicas y proporciona información acerca del enlazamiento electrónico de la muestra.

2.6.1 Teoría de infrarrojo

Una molécula orgánica absorbe radiación infrarroja en la gama de 10000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} y la convierte en energía de vibración molecular [14].

No todas las vibraciones moleculares absorben radiación infrarroja. En general si un enlace tiene un momento dipolar, su frecuencia de tensión origina una absorción en el espectro infrarrojo. Ya que un enlace con momento dipolar puede visualizarse como una carga positiva y una carga negativa separadas por un resorte, si se coloca este enlace en un campo magnético, se estirará o se comprimirá, dependiendo de la dirección del campo (figura 24).

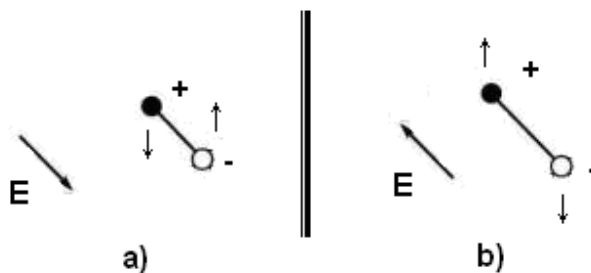


Figura 24. Enlace polar estirado b) ó comprimido a) por efecto de un campo eléctrico, dependiendo de la dirección de éste.

La frecuencia de vibración de tensión es un movimiento tipo resorte de los enlaces y depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más que los ligeros. Los enlaces más fuertes por lo general son más rígidos y necesitan de mayor energía para extenderlos o comprimirlos, por ejemplo los triples enlaces vibran a mayor frecuencia que los enlaces dobles.

Sin embargo aún en moléculas simples los espectros infrarrojo tienen muchas absorciones diferentes y no solo una absorción por cada enlace. Muchas de esas absorciones se originan en las vibraciones de tensión de la molécula como un todo o por vibraciones de flexión (figura 25).

En una vibración de flexión las longitudes de los enlaces permanecen constantes pero los ángulos de enlace vibran con respecto a sus valores de equilibrio.



Figura 25. a) Vibraciones por tensión y b) vibraciones por flexión

El aspecto más útil de la espectroscopía infrarroja es su disponibilidad para identificar los grupos funcionales de un compuesto. Sin embargo esta espectroscopía no proporciona mucha información a cerca del esqueleto de carbonos en el compuesto, esos aspectos de estructura se determinan más fácilmente por resonancia magnética nuclear.

2.6.2 Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR)

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez.

A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Las muestras se prepararon por compresión, mediante una prensa y un pastillero. Todos los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de número de onda de $\nu = 500\text{cm}^{-1}$ a $\nu = 3500\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, en un FT-IR Nicolet 510P.

2.6.3 Teoría de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es la herramienta más poderosa para la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos, se emplea para el estudio de núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , y ^{31}P [15].

Un núcleo con número atómico impar, o con un número de masa impar tiene un spin nuclear que se puede observar en el espectrómetro de resonancia magnética nuclear.

Los protones de la sustancia muestra se someten a un campo magnético externo, donde se alinean bien en el sentido del campo o en el contrario. Mientras están bajo la influencia del campo magnético los protones se irradian con una frecuencia que pueden absorber (frecuencia de radio), lo que permite cambiar la orientación relativa de su espín nuclear con respecto al campo externo. Si los protones estuvieran aislados, todos absorberían a la misma frecuencia, proporcional al campo.

Los protones de una molécula están parcialmente apantallados por el campo magnético inducido de la nube electrónica que los envuelve, este apantallamiento depende del entorno de cada protón y por lo tanto, los protones de cada molécula, con diferentes entornos, expuestos a una radiofrecuencia constante, absorben la radiación a intensidades de campo distintas. El espectrómetro está diseñado para variar el campo magnético y para hacer un registro de la absorción de energía como una función de intensidad del campo magnético.

La medida cuidadosa de las intensidades de campo, requerida para las resonancias de varios protones de moléculas proporciona dos clases de información importante:

a) Número de absorciones diferentes (también llamadas señales o bandas) indica cuántos tipos diferentes de protones están presentes.

b) El grado de apantallamiento mostrado por esas absorciones indica la densidad electrónica de la molécula próxima a cada tipo de protón.

c) Las intensidades de las señales son un indicativo de cuántos protones de cada tipo están presentes.

d) Los desdoblamientos de las señales dan información sobre los protones próximos.

2.6.4 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H Y ^{13}C (RMN-FT)

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

La descomposición de Fourier de una onda rectangular contiene contribuciones de una de todas las frecuencias. El pulso que se genera es por tanto policromático y cuanto más corto sea, es capaz de excitar un mayor rango de frecuencias.

La aplicación de un pulso policromático en una región estrecha de la banda de radiofrecuencias (MHz) afecta a aquellos espines nucleares que resuenen en esa región. Un pulso policromático con una anchura en frecuencia de unos pocos kHz puede llegar a excitar simultáneamente sólo a los espines nucleares de un mismo tipo de núcleo atómico dentro de una molécula, por ejemplo, todos los núcleos de hidrógeno (^1H). Antes del pulso el vector de polarización neta de cada uno de los espines nucleares se encuentra en situación de equilibrio alineado en la dirección del campo magnético.

Durante el tiempo que se aplica el pulso, el pulso introduce un segundo campo magnético en una dirección perpendicular al campo principal del imán y el vector polarización realiza un determinado movimiento de precesión. Tras cesar el pulso, el vector polarización de todos los espines afectados puede formar un cierto ángulo con el eje del campo magnético principal. En este momento, los espines, comportándose como pequeños imanes polarizados, comienzan a precesionar con su frecuencia característica en torno al campo magnético externo, induciendo una pequeña corriente oscilante de RF en una bobina receptora situada en las inmediaciones de la muestra.

A medida que los núcleos van regresando poco a poco a la situación inicial de equilibrio alineados con el campo magnético principal, la señal detectada va disminuyendo de intensidad hasta hacerse cero. Esta caída de la señal se conoce como *caída libre de la inducción* (Free Induction Decay) (FID) y da lugar al espectro de RMN.

La estructura de los polímeros obtenidos se analizó mediante su espectro de RMN-FT. Los espectros de RMN de C^{13} y DEPT fueron realizados utilizando espectrómetros Bruker Avance de 75, 200 y 300 MHz.

Se prepararon disoluciones con una concentración 0.070 g de polímero en 1 mL de solvente deuterado, en caso de que el polímero modificado fuese soluble en cloroformo se utilizó este solvente deuterado (CDCl_3), en caso contrario como

el polímero modificado con pireno se utilizaron un par de gotas de TFA- d_6 y para el polímero modificado con formaldehído (B) se utilizó DMF- d_6 .

2.6.5 Pruebas de solubilidad de polímeros

En todos los casos se tomó 0.01 g de polímero y se buscó su solubilidad en 1 mL de disolvente esperando su disolución, luego de observarse se calentaron los que aún no se habían disueltos. Los disolventes que se emplearon fueron: cloruro de metileno, cloroformo, ácido metansulfónico, DMF, NMP, DMSO, dioxanos, THF y ciclohexano.

2.6.6 Análisis térmico

La termoestabilidad de los polímeros obtenidos se analizó mediante Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA).

2.6.7 Teoría de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico diferencial o DSC (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica basada en la determinación del flujo calórico diferencial necesario para mantener una muestra de material y otra que sirve como referencia inerte a la misma temperatura, esto se denomina balance nulo de temperatura.

Se coloca la muestra y la referencia en recipientes especiales del equipo, los calentadores suben la temperatura a una tasa específica por ejemplo 5°C/min. EL instrumento mide la diferencia de flujo entre la muestra y la referencia.

Un circuito mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y de la referencia para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Al mismo tiempo un circuito de diferencia de temperaturas compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando

energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas sean iguales.

Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos muestras se ajusta para mantener sus temperaturas y entonces se registra una señal proporcional a la diferencia de la potencia. El área situada bajo la curva es una medida directa del calor de transición [16].

Entre las determinaciones que se hacen a partir del DSC, se encuentran: calor de transición, calor de reacción, pureza de muestra, diagramas de fase y calor específico.

2.6.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido se llevó a cabo con 2-3 mg de muestra de polímero, empleando una cápsula de aluminio vacía como referencia. Se realizaron dos ciclos de calentamiento continuos de 40 °C a 200 °C en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. Se empleó un Calorímetro Diferencial de Barrido DuPont 910.

2.6.9 Termogravimetría

Es una técnica mediante la cual una muestra se pesa continuamente mientras es calentada a una velocidad controlada, la variación de peso frente a la temperatura da una curva denominada termograma, que proporciona información acerca de la estabilidad térmica del material, así como la estabilidad de los compuestos intermedios [15]

Los sistemas usan una rutina computarizada de control de temperatura que de manera automática compara el voltaje de salida del termopar con una tabla de voltaje contra temperatura almacenada en la memoria de la computadora. Entre

las aplicaciones del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas.

2.6.10 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría se realizó en atmósfera de nitrógeno y de aire, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, hasta 1000 °C. Se empleó un analizador térmico DuPont 951.

2.6.11 Medición de la viscosidad inherente

Un método habitual de medida de la viscosidad de una disolución de polímero consiste en medir el tiempo que la disolución se toma para fluir entre dos marcas predeterminadas en un tubo capilar, bajo los únicos efectos de la gravedad.

La viscosidad de una solución polimérica depende de las fuerzas de fricción entre las moléculas de disolvente, las del polímero y disolvente y también de las que se dan entre las moléculas del polímero.

La Viscosidad Inherente fue medida en un viscosímetro tipo Ubbelohde (figura 26), donde se lleva a la temperatura necesaria en un termostato, todas las medidas se realizaron a 25 °C. Se mide un volumen de líquido contenido en el bulbo A y se aplica presión en el brazo derecho (2) para forzar el nivel del líquido por encima de la marca t_0 , se deja de aplicar presión y se mide el tiempo necesario para que el menisco descienda de t_0 a t_t

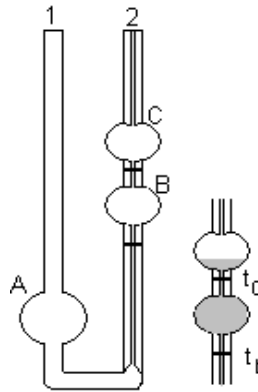


Figura 26. Viscosímetro tipo Ubbelohde.

Para calcular la viscosidad inherente, se hizo uso de la formula siguiente:

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

En donde $t_{DISOLUCIÓN}$ es el tiempo que tarda la disolución del polímero en NMP en recorrer la distancia entre las marcas t_0 y t_t se expresa en segundos, $t_{DISOLVENTE}$ se refiere al tiempo que tarda en recorrer las marcas la NMP y C es la concentración de la disolución del polímero en NMP en g/dL.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo se conforma de tres partes, el material, métodos de síntesis y modificación química empleados.

3.1 Materiales

El material de vidrio que se utilizó es material de laboratorio normal, sin ningún aditamento especial, constituido por matraces Erlenmeyer de vidrio, barras magnéticas, pipetas y parrilla eléctrica con agitación.

En el caso de las destilaciones se utilizaron matraces tipo bola, tubo refrigerante y trampa para líquidos de vidrio, barras magnéticas para agitación y parrilla eléctrica. Para la purificación de isatina se utilizó etanol grado industrial, carbón activado, zeolita, embudo de vidrio con brazo para la conexión de vacío y pistola de aire caliente.

3.2 Reactivos

En general, los reactivos son de Sigma Aldrich, a excepción de la isatina que es de Alfa Aesar. Lancaster.

Tabla 1. Reactivos para la reproducción de la síntesis del polímero (3).

Nombre	Formula	PM (g/mol)	Pureza	Densidad (g/mL)
Bifenilo	$C_6H_5C_6H_5$	154.21	100%	-
Isatina	$C_8H_5NO_2$	147.13	98%	-
TFSA	CF_3SO_3H	150.08	99%	1.696
TFA	CF_3COOH	114.02	99%	1.535

Tabla 2. Reactivos empleados en la modificación química del polímero (3).

Nombre	Formula	PM (g/mol)	Pureza	Densidad (g/mL)
TTB Bromuro de tetrabutil amonio	$C_{16}H_{36}NBr$	322.37	99%	-
Carbonato de potasio	K_2CO_3	138.21	99%	-
1-metil 2-pirrolidona	C_5H_9NO	99.13	99%	1.032
N-Dimetilformamida	C_3H_7NO	73.1	100%	0.948

Tabla 3. Monómeros utilizados en la modificación química del polímero (3).

Nombre de reactivo	Formula	PM (g/mol)	Pureza	Densidad (g/mL)
A) Bromoacetato de terbutilo	$C_{16}H_{11}BrO$	195.06	98%	1.32
B) Formaldehído	CH_2O	30.03	37%w	1.09
C) Bromuro de alilo	C_3H_9Br	120.98	99%	1.43
D) Bromuro de propargilo	C_3H_3Br	113.97	80% w	1.335
E) Bromuro de 4-(terbutil)benzoceno	$C_{10}H_{13}Br$	227.15	97%	1.235
F) Bromuro de 3- (trifluorometil) benzoceno	$C_8H_6BrF_3$	239.04	98%	1.565
G) Bromuro de 2,3,4,5,6-Pentafluoro benzoceno	$C_7H_2BrF_5$	260.99	99%	1.855
H) 1-(bromoacetil) pireno	$C_{18}H_{11}BrO$	323.2	97%	-

En las tablas 1, 2 y 3 se muestran los reactivos utilizados en cada etapa del desarrollo experimental. En general los reactivos no necesitan purificación a excepción del TFSA, TFA, NMP e isatina.

Los ácidos TFSA y TFA, se destilan en ambiente de nitrógeno (N_2) con agitación constante. Los sistemas para NMP e isatina se explican a continuación.

3.2.1 Purificación de isatina

La isatina es un polvo color naranja y su purificación se lleva a cabo disolviendo 0.1g de isatina por 1.5mL de etanol con calentamiento. A esta mezcla se le agrega carbón activado y se filtra en un sistema a vacío (figura 27) compuesto por un embudo al que previamente se le agregó una capa de zeolita y un matraz.

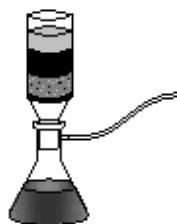


Figura 27. Purificación de isatina.

La disolución filtrada se deja en reposo para que se lleve a cabo el proceso de cristalización del monómero. Una vez que aparecieron suficientes cristales de isatina, se filtra y el producto sólido se guardó a vacío durante un día obteniendo cristales color naranja de la isatina.

3.2.2 Destilación de NMP

Esta destilación se lleva a cabo en un sistema (figura 28) en el que la NMP a destilar se agita por medio de burbujeo de N_2 , el sistema se encuentra al vacío.

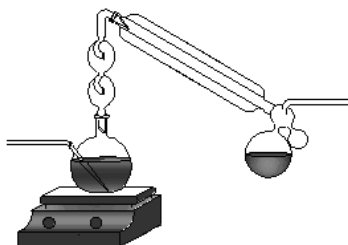


Figura 28 Sistema para la destilación de NMP

Para conservar el vacío en el sistema, las uniones del material de vidrio se sellan con grasa.

3.3 Síntesis del polímero (3)

En un matraz se agrega isatina; bifenilo (el cual se tritura antes de su uso), ácido trifluoroacético (TFA) y ácido trifluorometansulfónico (TFSA).

Al agregar el TFSA la mezcla es de color caramelo y hay un ligero aumento de temperatura, la mezcla reactiva se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente por 19h.

Después de pasadas las 19h, la mezcla se vierte en un vaso de precipitados con metanol, en agitación para facilitar la formación de fibras. El polímero se lava durante un día en metanol y al terminar el lavado se pone a secar.

El polímero se disuelve en DMF al 10%. El peso es de 7.125g, y es reprecipitado en metanol. Este polímero se lava nuevamente en metanol y se deja secando por un día.

3.4 Modificación química del polímero (3)

En general, todas las reacciones suceden de forma similar; por lo que, se expondrán únicamente las primeras dos reacciones, la primera, con el monómero bromo acetato de terbutilo (**A**) esta utiliza el mismo procedimiento que para la mayoría las reacciones; y la segunda reacción es la que se lleva a cabo con formaldehído (**B**) que es la excepción en el procedimiento.

En la tabla 4 se muestran las diferentes modificaciones con las condiciones de cada reacción, como lo son: cantidad de polímero, de reactivos, tiempo de reacción y solvente.

3.4.1 Reacción con bromo acetato de terbutilo (A)

La reacción consiste en la solución homogénea del polímero (3) con el bromo acetato de terbutilo, utilizando como catalizador carbonato de potasio (3A) (figura 29).

Utilizando DMF como solvente se puede obtener una fase homogénea para poder llevar a cabo, fácilmente la reacción.

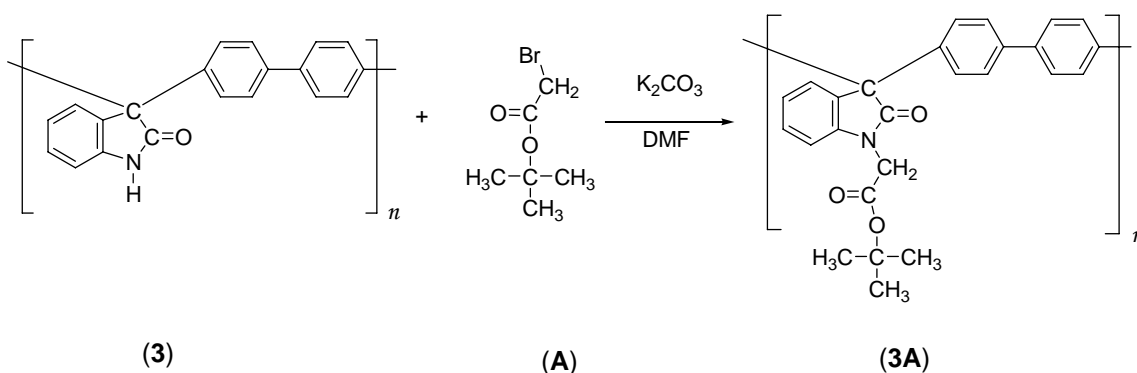


Figura 29. Reacción de modificación química del polímero (3) con el monómero (A).

Se agrega en un matraz el polímero base (0.5g / 0.0017667 moles) en DMF (9.5 mL) manteniéndose en agitación constante a temperatura ambiente hasta obtener una disolución ligeramente amarillenta y transparente. Una vez que el polímero se encontró completamente en disolución se agregó carbonato de potasio, lo que generó un cambio en la coloración de la mezcla, tornándose a un color amarillo mango intenso; después se agrega el bromo acetato de terbutilo (A) y la mezcla reactiva vira el color a blanco opaco.

La reacción continua con agitación constante durante 48h, al finalizar este tiempo la mezcla reactiva se vierte en un vaso de precipitados con metanol y se lava con metanol durante un día. Se deja secar en la campana una noche.

3.4.2 Reacción con formaldehído (B)

Para llevar a cabo la reacción con el formaldehído se monta un sistema (figura 30) que consiste en sumergir un matraz en baño de silicón a 100° C y mantener la mezcla reactiva en ambiente de nitrógeno.

El polímero (3) se disuelve en NMP, y con agitación constante, se agrega gota a gota el formaldehído (figura 31).

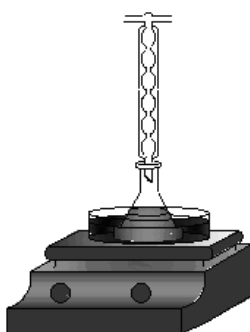


Figura 30. Sistema para la modificación química con B (formaldehído).

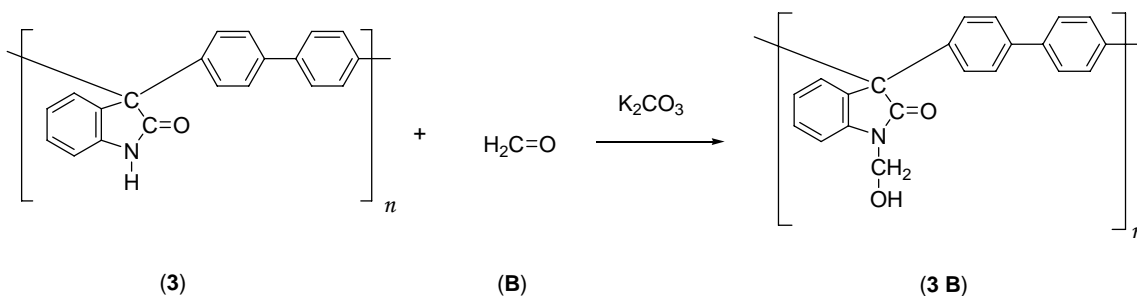


Figura 31. Reacción química con formaldehído (B).

Se aumenta la agitación para disolver el polímero que, eventualmente puede adherirse a las paredes del matraz. La mezcla reactiva se mantiene con agitación durante 2.5 horas y se precipita con la misma metodología mencionada con anterioridad, en un vaso de precipitados con metanol. El polímero se lava con metanol a reflujo y se deja secar durante un día en la campana. Las reacciones con los monómeros restantes se llevaron a cabo siguiendo el mismo patrón que la reacción del polímero (3) con el monómero (A) (bromoacetato de terbutilo)..

Tabla 4 Tabla de reacciones de modificación química

	Polímero g (mol)	Monómero g (mol)	K ₂ CO ₃ g (mol)	TTB g (mol)	Disolvente mL	Tiempo de reacción (horas)
24-A	0,5 (0,0017667)	0,31 ml (0,00212)	0,2930 (0,002012)		40,5 (DMF)	26
24-B	0,5 (0,0017667)	3,125 ml (0,04197)			9,5 (NMP)	2.5
24-C	0,3 (0,001255)	1,1 ml (0,00502)	0,6938 (0,00502)		5,7 (NMP)	29
24-D	0,5 (0,0017667)	0,79 (0,0088335)	1,0508 (0,0088335)		9,5 (NMP)	28
24-E	0,2 (0,0007067)	0,6421 ml (0,0028268)	0,3363 (0,0028268)	0,9113 (0,0025268)	3,8 (NMP)	26
24-F	0,3 (0,001255)	0,4 ml (0,00251)	0,2986 (0,00251)		5,7 (DMF)	29
24-G	0,5 (0,0017667)	0,5 ml (0,0035182)	0,4203 (0,0035182)		9 (DMF)	27
24-H	0,6254 (0,00221)	1 (0,003094)	0,3681 (0,003094)		12 (NMP)	27

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Este capítulo comprende el análisis de la estructura del polímero (**3**) así como de los polímeros obtenidos mediante reacciones de modificación química del polímero (**3**), las propiedades de cada uno de ellos y su análisis.

4.1 Estructura

El primer paso en la caracterización de los polímeros sintetizados fue la definición de la estructura de todos los polímeros, incluyendo al polímero (**3**), esto se logró mediante las técnicas de IR-FT y de RMN-FT.

4.1.1 Síntesis del polímero (**3**)

Se sintetizó el polímero (**3**) a partir de los monómeros isatina y bifenilo, mediante los métodos desarrollados por el grupo de polímeros funcionales del Instituto de Investigaciones en Materiales (figura 32).

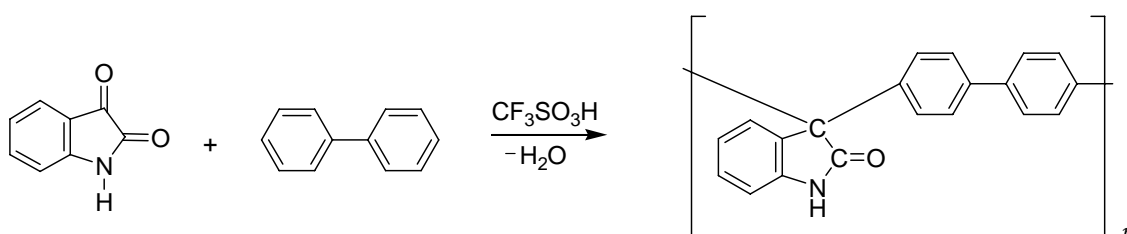


Figura 32. Síntesis polímero (**3**).

El producto de la reacción fue un polímero color blanco que formaba fibras al ser precipitado en metanol. Después de la síntesis, se procedió a la purificación del polímero mediante el lavado a reflujo con metanol, una vez seco el polímero se analizó por medio de espectroscopía de RMN y dicho análisis mostró que la polimerización posee una alta selectividad en la posición *para*- del bifenilo (figura 33).

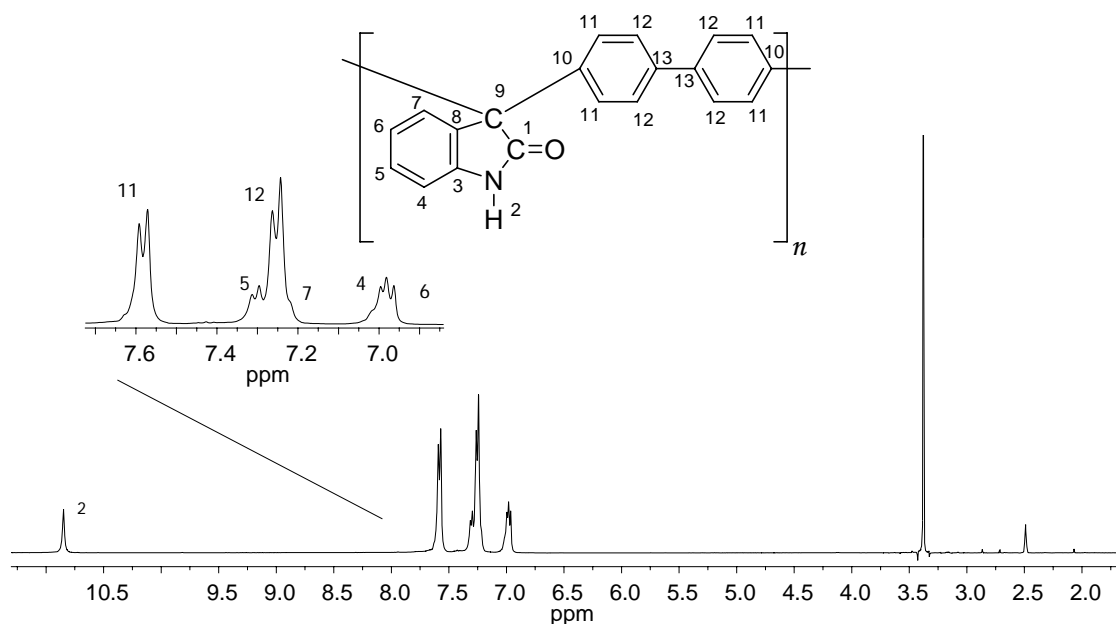


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del polímero (3) (disolución en $\text{DMSO-}d_6$).

En la expansión del espectro de la figura 33, pueden observarse la señales características de los hidrógenos aromáticos ($\delta = 6.9\text{-}7.7$ ppm), la señal del protón que forma el enlace con el N (N-H, en $\delta = 10.85$ ppm), esta señal se utilizó para el monitoreo de las reacciones de modificación. Se encontró que las señales del espectro de la figura 17 corresponden a la estructura esperada.

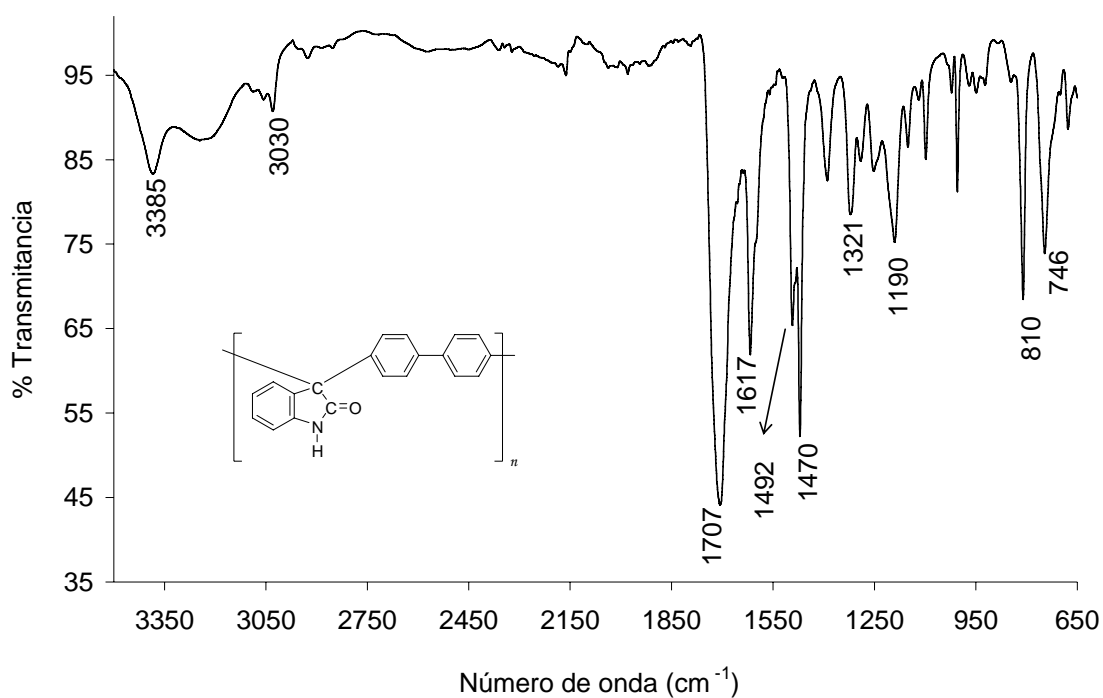


Figura 34. Espectro IR del polímero (3).

En la figura 34, se muestra el espectro de FT-IR del polímero (**3**), en el se pueden observar señales características, por ejemplo las vibraciones del enlace N-H ($\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$), las señales de los enlaces C-H aromáticas ($\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$) y de vibración del enlace carbonilo (C=O, $\nu = 1707 \text{ cm}^{-1}$).

La señal mas importante es la correspondiente a las vibraciones N-H, ya que este es un sitio reactivo y cuando se le realicen reacciones de modificación química al polímero tenderá a desaparecer.

Al considerar estas dos técnicas de análisis se tienen buenas razones para considerar a la estructura del polímero (**3**) como la correcta. Este paso es de gran importancia pues es el punto de partida para comenzar las reacciones de modificación química.

4.1.2 Determinación de las condiciones de reacción

Otro paso importante fue la elección de las condiciones de reacción de las modificaciones, para este fin se realizó el monitoreo de una reacción de sustitución aprovechando la desaparición del sitio reactivo (N-H) mediante espectroscopia de FT-IR.

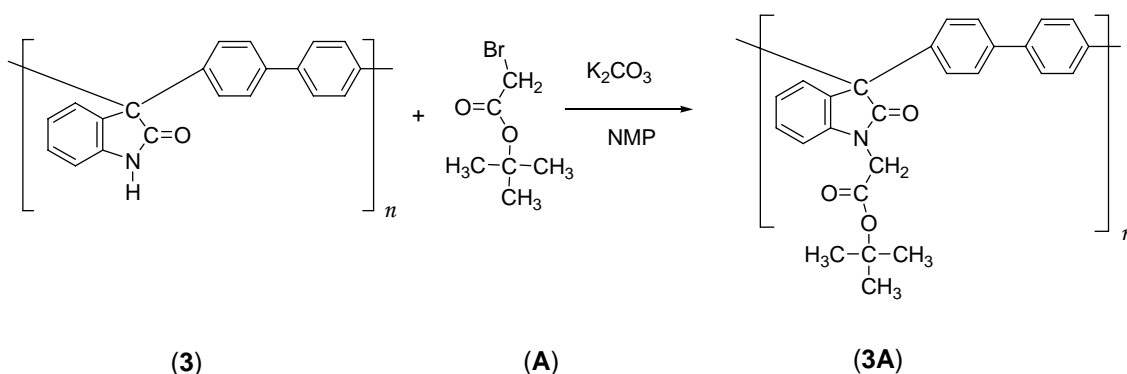


Figura 35. Reacción de modificación química del polímero (**3**) con bromo acetato de terbutilo (**A**).

La reacción que se realizó fue la (**3A**) que es la modificación química del polímero (**3**) con el monómero (**A**) (figura 35), se realizó en medio homogéneo,

utilizando como catalizador carbonato de potasio y como disolvente NMP, se eligió el bromo acetato de terbutilo debido a su alta reactividad y a la fácil detección del grupo terbutilo en un espectro de FT-IR.

El monitoreo del polímero (**3A**) se realizó tomando muestras de 1.5 ml de la mezcla reactiva con 4, 8 y 24 horas como tiempo de reacción, se vertieron las muestras en metanol y posteriormente se lavaron con metanol y una vez secas se les caracterizó con espectroscopía FT-IR.

En la figura 36 se muestra el monitoreo del polímero (**3A**), el término “t” se refiere al tiempo de reacción de dicha muestra.

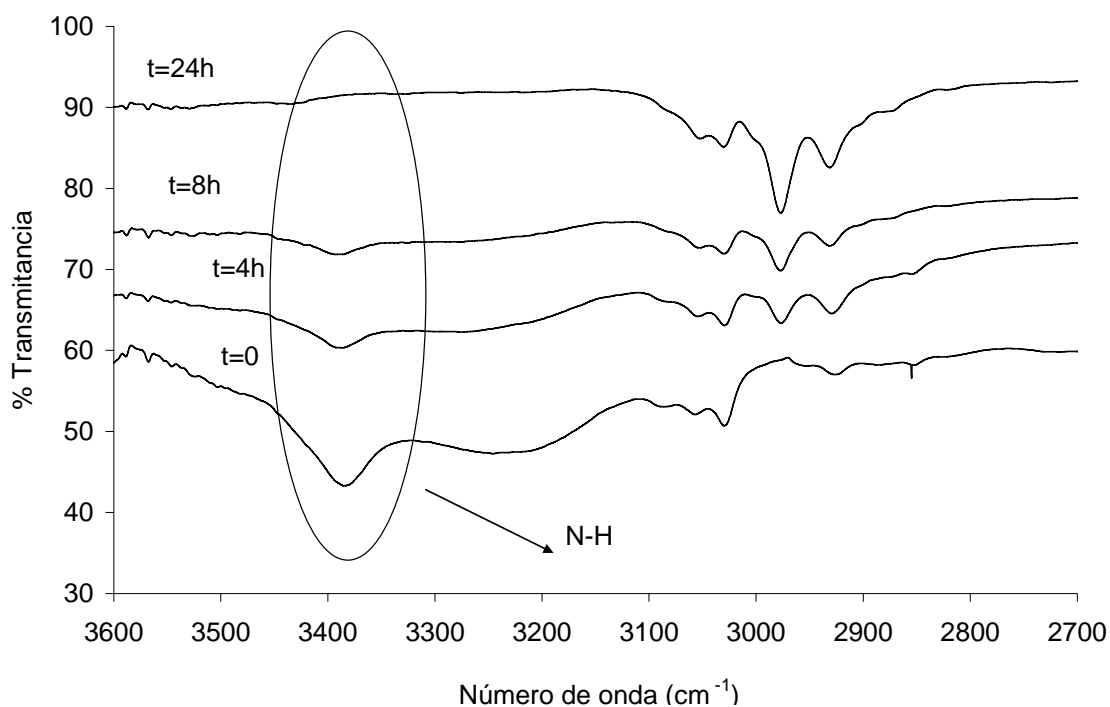


Figura 36. Monitoreo mediante espectroscopía FT-IR de polímero (**3A**).

El monitoreo mediante espectroscopía FT-IR muestra una señal característica del enlace N-H a tiempo de reacción $t=0$ (polímero **3**) en $\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$ y la disminución de la intensidad en cada muestra hasta desaparecer en el espectro de tiempo de reacción 24 horas ($t=24$). Entonces basándonos en estos análisis se puede creer que existe una sustitución casi completa.

Otro cambio en el espectro de la figura 36 es la aparición (cada vez más intensa) de la señal de las vibraciones C-H del grupo terbutilo ($\nu = 2977 \text{ cm}^{-1}$).

4.1.3 Reacción del polímero 3 con bromoacetato de terbutilo (A)

En el espectro de RMN de ^1H (figura 37) del producto de la modificación (**3A**) puede observarse que la señal procedente del protón del enlace N-H ($\delta = 10.85 \text{ ppm}$) ha desaparecido por completo, esto sugiere que la modificación química se ha completado casi al 100%. Se pueden distinguir también las señales típicas de los protones aromáticos ($\delta = 6.5\text{-}7.5 \text{ ppm}$) y de los protones de los terbutilos (CH_3 , $\delta = 1.5 \text{ ppm}$) así como la señal característica de metilenos (CH_2 , $\delta = 4.5 \text{ ppm}$).

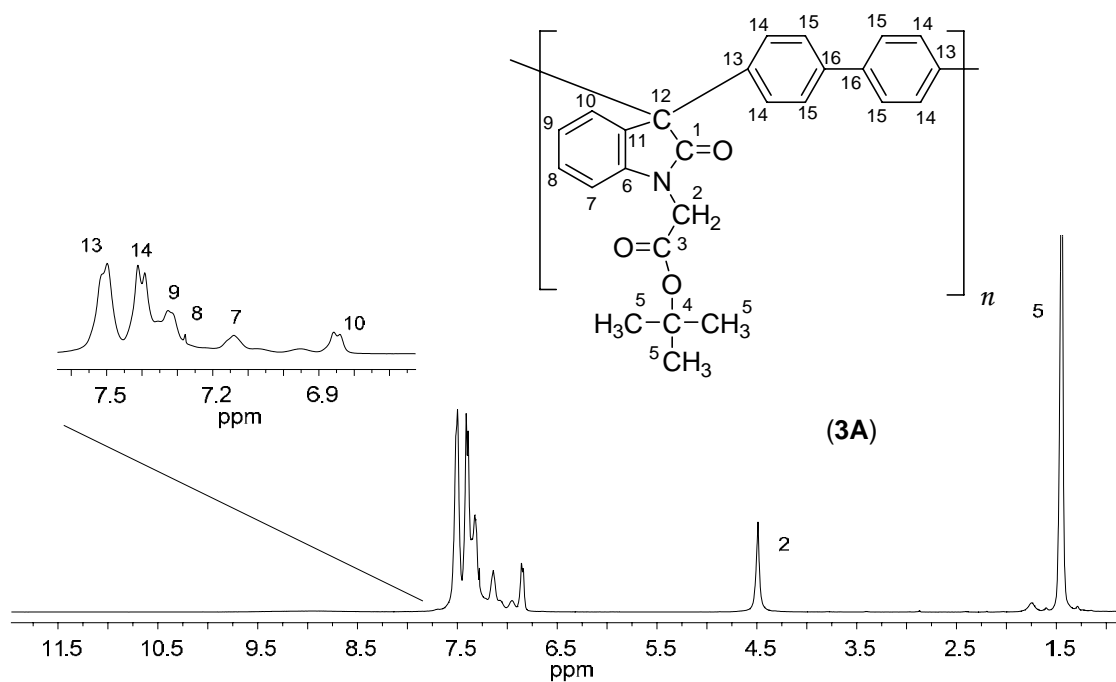


Figura 37. Espectro RMN de ^1H del polímero (**3A**) en disolución de CDCl_3 .

Debido a que en RMN ya no existe la señal del protón del N-H, se utilizó la espectroscopía FT-IR (figura 38). En el espectro de la figura 22 se observan las señales de los grupos C-H aromáticos ($\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$) y aparece una nueva señal en $\nu = 2977 \text{ cm}^{-1}$ atribuible a los grupos terbutilo, la señal de enlace C=O se desplazó $\Delta\nu = 14 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a la señal del polímero (**3**), además,

dicha señal aumentó su intensidad debido a la adición de mas carbonilos provenientes del bromo acetato de terbutilo.

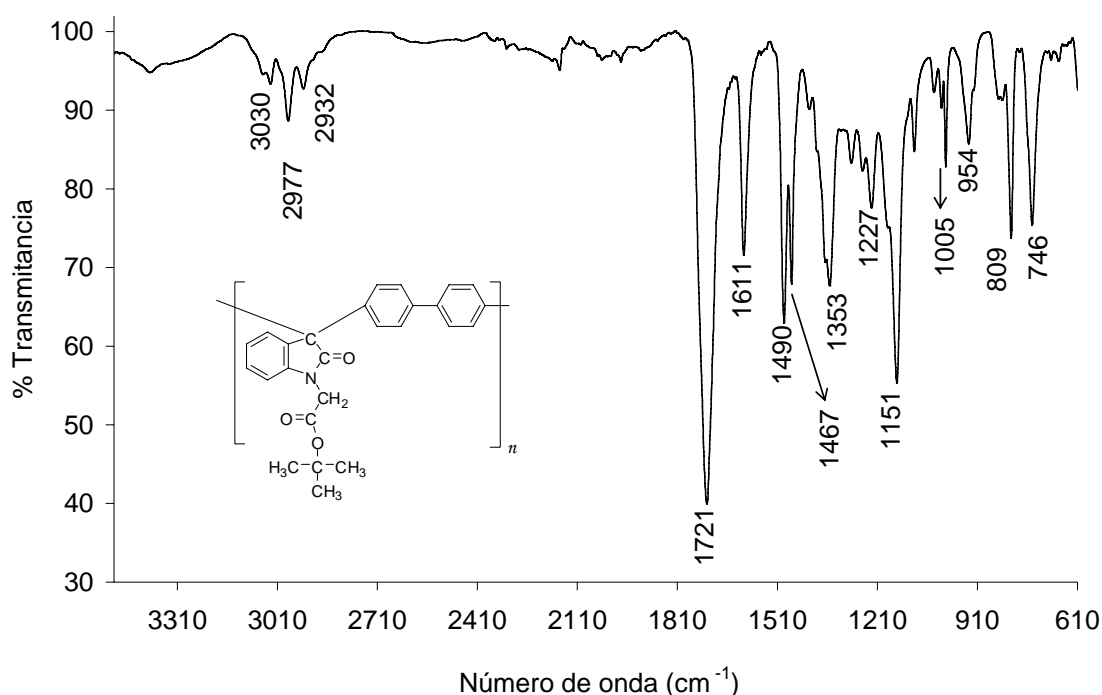


Figura 38. Espectro FT- IR del polímero modificado (**3A**).

El rendimiento de la reacción de obtención del polímero modificado (**3A**) fue de 86.6 % y la viscosidad inherente en disolución de NMP fue de 0.77 dL/g. Se encontraron las mejores condiciones para la modificación química del polímero (**3**) exceso de reactivos (1 mol de polímero -1.2 mol de halogenuro de alquilo y catalizador), a temperatura ambiente, con un tiempo de reacción de 24 horas, estas condiciones de reacción se emplearon en modificaciones químicas posteriores.

4.1.4 Reacción del polímero (**3**) con formaldehído (**B**)

Para llevar a cabo la reacción de modificación química con el formaldehído, se disolvió el polímero (**3**) en NMP y con agitación constante se agregó gota a gota el formaldehído, posteriormente, se sumergió el matraz con la mezcla de reacción en un baño de silicón a 100° C, en atmósfera de N₂.

La mezcla de reacción, se mantuvo en agitación durante 2 horas y se vertió en un vaso de precipitados con metanol. La purificación del polímero modificado se realizó lavándolo con metanol y se dejó secar, posteriormente se caracterizó mediante RMN y FT-IR.

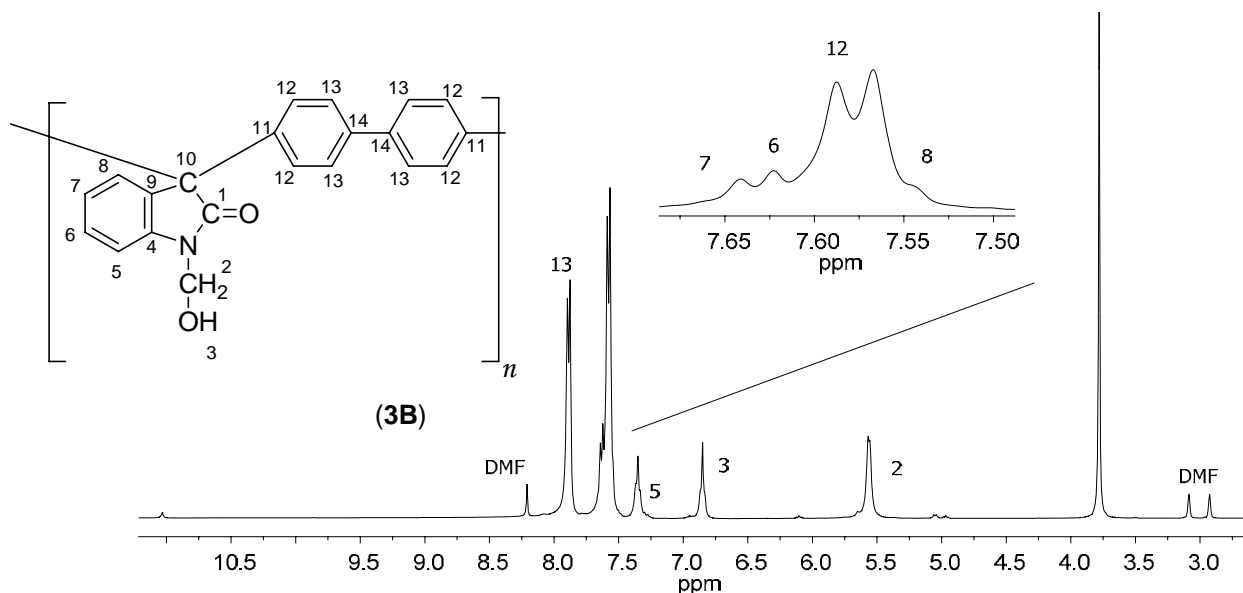


Figura 39. Espectro RMN de ^1H de (3B) disolución en $\text{DMF-}d_6$.

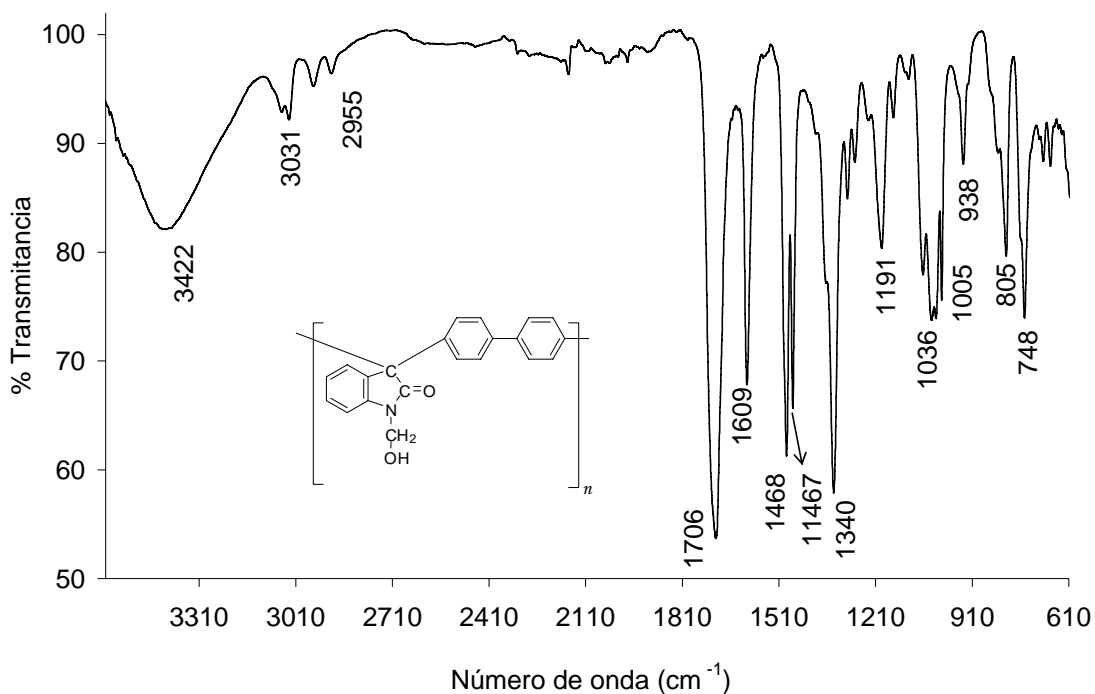


Figura 40. Espectro FT-IR del polímero (3B).

En el espectro de RMN de ^1H de (**3B**) (figura 39), se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos, ver expansión ($\delta = 7.5-7.7\text{ppm}$) y los protones de los grupos hidroxilo (OH, $\delta = 7.85\text{ppm}$) y metileno (CH_2 , $\delta = 5.56\text{ppm}$).

En el espectro de FT-IR del polímero (**3B**) (figura 40) se puede ver la aparición de la señal característica del enlace O-H en $\nu = 3422\text{ cm}^{-1}$, las señales de los enlaces C-H aromáticos en $\nu = 3031\text{ cm}^{-1}$ y el enlace C=O en $\nu = 1706\text{ cm}^{-1}$.

Implementando estas dos técnicas podemos decir que el producto de la reacción entre el polímero (**3**) y el monómero (**B**), es el mostrado en la estructura (**3B**). La viscosidad inherente del polímero en NMP es 0.77dL/g.

4.1.5 Reacción del polímero (**3**) con bromuro de propargilo (**C**)

Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma técnica obtención del polímero (**3A**), se manejó una relación de polímero: reactivo y catalizador de 1:5 La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas, se terminó la reacción en metanol. Posteriormente se caracterizó el polímero mediante RMN y FT- IR.

En la figura 41 se muestra el espectro de RMN de ^1H del polímero modificado (**3 C**), en la expansión se pueden observar las señales de los protones aromáticos, se observa el protón del triple enlace ($\text{CH}\equiv\text{C}$ -, $\delta = 2.3\text{ ppm}$) y los dos protones del metileno ($-\text{CH}_2$ $\delta = 4.65\text{ ppm}$) ambas señales son singuletes.

En el espectro de FT-IR (figura 42) del polímero modificado, se observa la desaparición de la señal característica del enlace N-H ($\nu = 3385\text{ cm}^{-1}$), la señal en $\nu = 3030\text{ cm}^{-1}$ de los enlaces C-H aromáticos, la señal del enlace C=O muestra un desplazamiento de $\Delta\nu = 11\text{ cm}^{-1}$ con respecto al polímero (**3**)

debido al cambio de ambiente químico, se asignó la señal producto de las vibraciones del enlace $\text{CH}\equiv\text{C}$ - en $\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$.

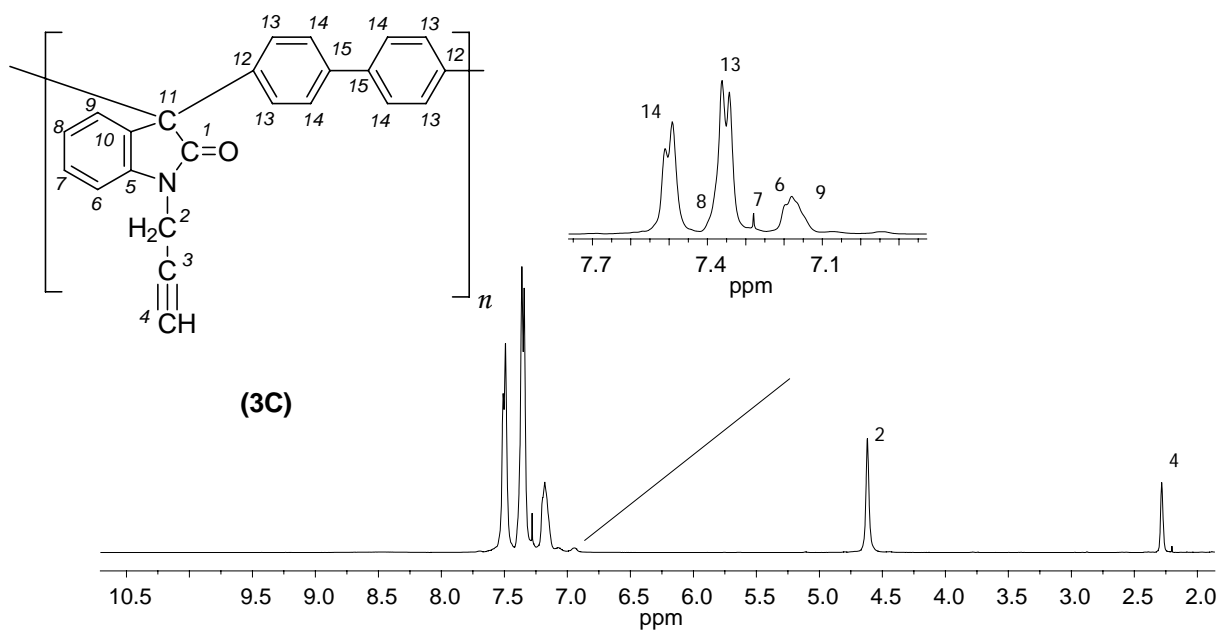


Figura 41. Espectro RMN de ^1H del polímero (3C), solución en CDCl_3 .

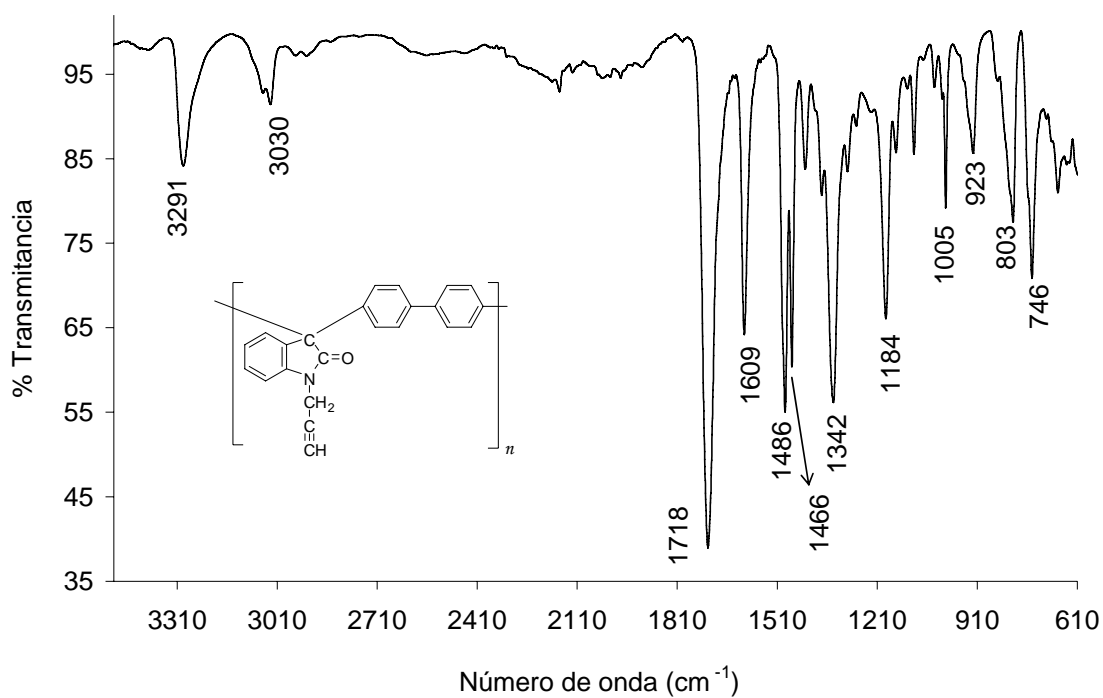


Figura 42. Espectro de FT-IR del polímero (3C).

Se puede pensar que existió una sustitución completa debido a la falta de señales del enlace N-H en las técnicas empleadas (RMN y FT-IR), el polímero que se obtuvo fue de color blanco con rendimiento de 90.28% y con viscosidad inherente de 0.92 dL/g.

4.1.6 Reacción del polímero (3) con bromuro de alilo (D)

Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma técnica obtención del polímero (3A), la relación de polímero: reactivos fue de 1:4. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas, se terminó la reacción en metanol. Posteriormente se caracterizó el polímero mediante RMN FT-IR.

En el espectro de FT-IR del polímero (figura 44), no existe la señal característica del enlace N-H observada en el polímero (3) ($\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$), y se observó un desplazamiento de $\Delta\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ de la señal de vibración del enlace C=O, además se asignó la señal $\nu = 3025 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces C=CH.

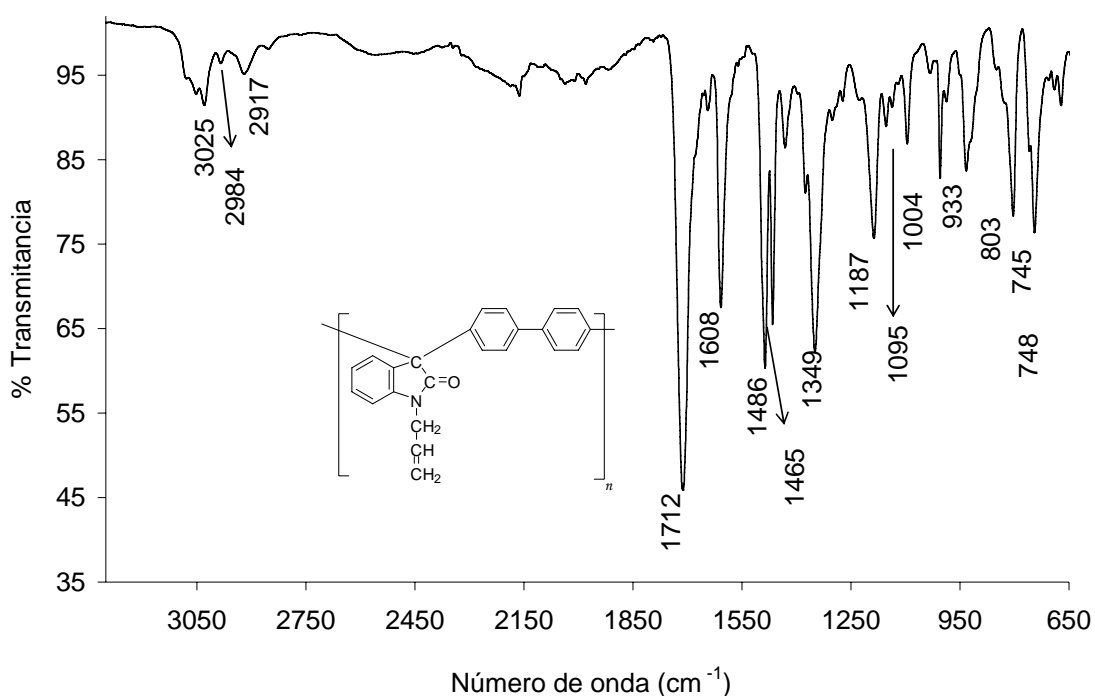


Figura 44. Espectro FT-IR de polímero (3 D).

Con respecto a los resultados de estas dos técnicas de análisis (RMN y FT-IR) se puede hablar de una sustitución casi completa gracias a la desaparición de la señal del enlace N-H, se obtuvo un polímero en forma de fibras de color blanco, el rendimiento de la reacción que fue de 88.63% y la viscosidad inherente del polímero fue de 0.76 dL/g.

4.1.7 Reacción del polímero (3) con bromuro de 4-(terbutil) benceno (E)

Esta reacción se llevó a cabo empleando la misma técnica obtención del polímero (3A). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas y se terminó en metanol. La purificación del polímero fue con metanol.

En la figura 45 se muestra el espectro de RMN de ^1H del polímero modificado (3E), en este, se puede asignar la señal de los protones de terbutilo ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\delta=1.3$ ppm) y la señal de los protones del metileno ($-\text{CH}_2$, en $\delta=5.15$ ppm).

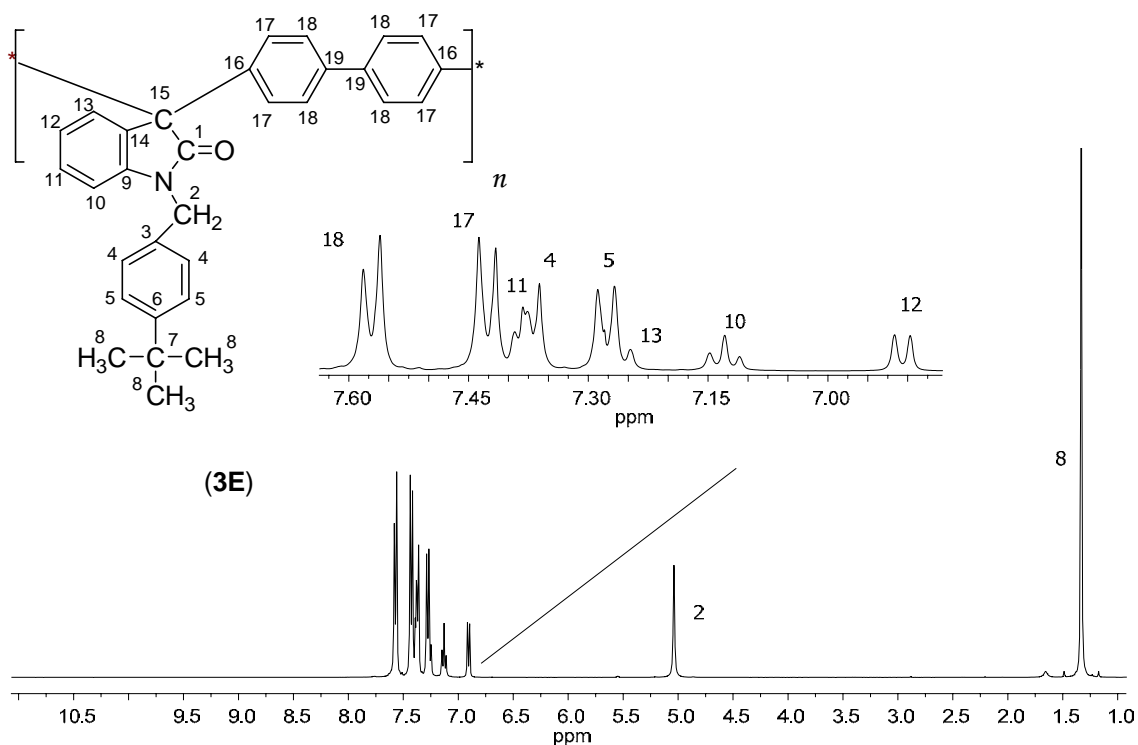


Figura 45. Espectro de RMN de ^1H del polímero (3E) solución en CDCl_3 .

En el espectro de FT-IR (figura 46) puede observarse: la señal del grupo terbutilo en $\nu=2961\text{ cm}^{-1}$, también, la señal de los enlaces C-H aromáticos en $\nu=3030\text{ cm}^{-1}$ y de la señal del carbonilo en $\nu=1718\text{ cm}^{-1}$.

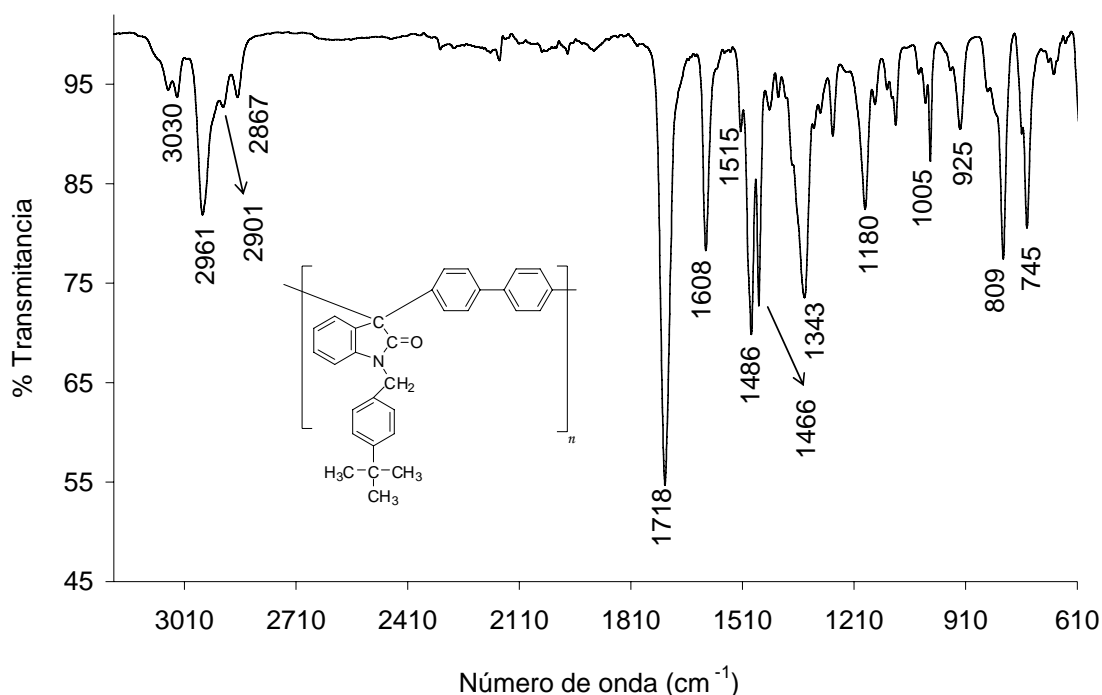


Figura 46. Espectro FT-IR del polímero (3E).

Con base en los resultados mostrados de las anteriores técnicas de análisis se puede hablar de una sustitución casi completa, el polímero que se obtuvo es de color blanco con una viscosidad inherente de 0.70 dL/g.

4.1.8 Reacción del polímero (3) con bromuro de 1-metil-3-trifluoro metilbenceno (F)

A diferencia de las reacciones antes mencionadas, la presente se realizó en disolución de DMF, la relación de polímero: reactivos fue de (1:2). La mezcla de reacción, se mantuvo en agitación durante 24 horas y se terminó en metanol. Se purificó con metanol.

El espectro de RMN de ^{13}C (figura 47), muestra las señales de los carbonos aromáticos en el intervalo $\delta =123\text{ ppm}$ a $\delta =142\text{ ppm}$, la señal del

carbono del carbonilo ($\delta = 178\text{ppm}$), los carbonos del grupo metileno ($\delta = 43.5\text{ppm}$) y el carbono cuaternario ($\delta = 64\text{ppm}$).

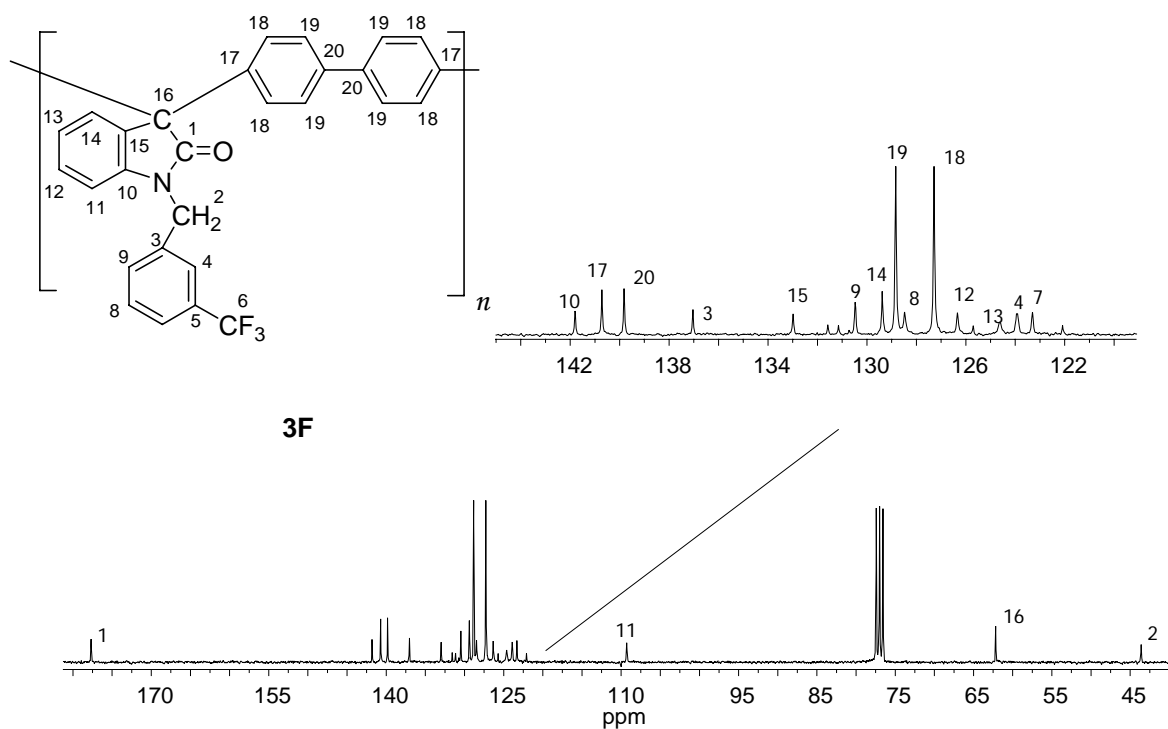


Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero (**3F**) en CDCl_3 .

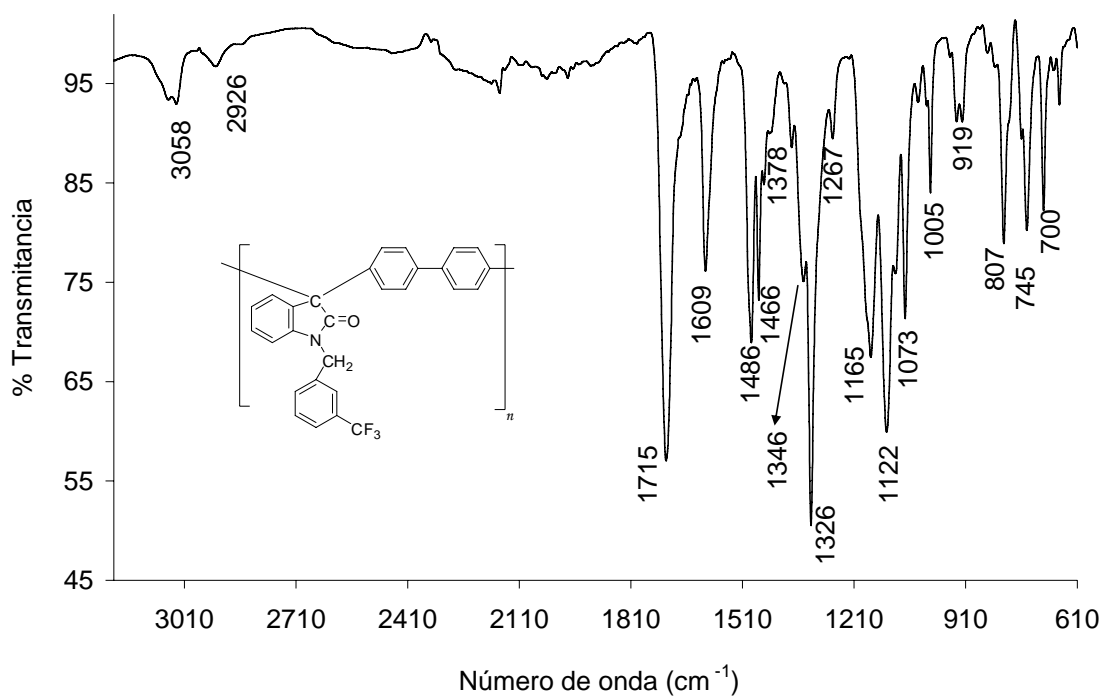


Figura 48. Espectro FT-IR del polímero (**3F**).

En el espectro FT-IR del polímero modificado (**3F**) (figura 48), desaparece la señal del enlace N-H y la banda de los enlaces C-H aromáticos se desplaza $\Delta\nu=28\text{ cm}^{-1}$ con respecto al polímero (**3**), se piensa que esa diferencia se deba al aumento de grupos aromáticos.

Se puede observar también la aparición de tres señales intensas en $\nu=1165$, $\nu=1122$ y $\nu=1073\text{ cm}^{-1}$ atribuibles a los enlaces C-F, también se observa un desplazamiento en la señal del carbonilo de $\Delta\nu=8\text{ cm}^{-1}$ con respecto al polímero (**3**). Las técnicas anteriormente mencionadas dan una base para pensar que la sustitución fue casi completa, el producto de la reacción fue un polímero blanco de viscosidad inherente de 0.56dL/g, el rendimiento de la reacción fue de 72%.

4.1.9 Reacción del polímero (**3**) con bromuro de 2,3,4,5,6 pentafluoro benceno (**G**)

Se utilizó la misma técnica de la reacción 3.8 para esta reacción. En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 49) se asignó la señal del carbono del metileno (CH_2 , $\delta=32\text{ ppm}$), así como las señales de baja intensidad que se piensa que son de los enlaces C-F en $\delta=136$, 144 y 147 ppm.

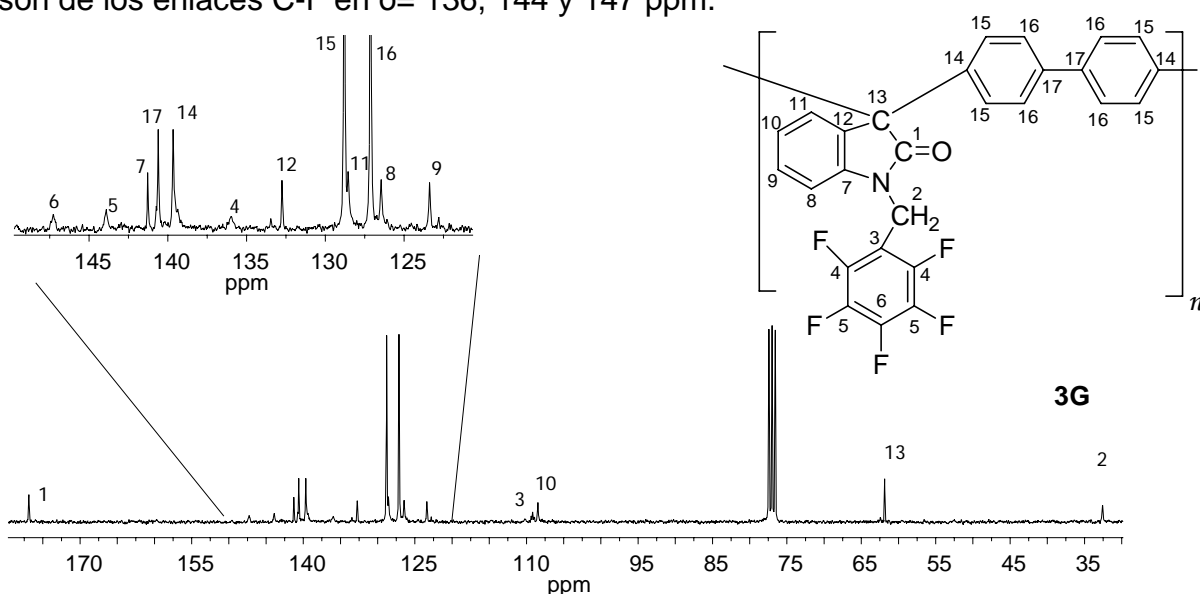


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero (**3G**) en CDCl_3 .

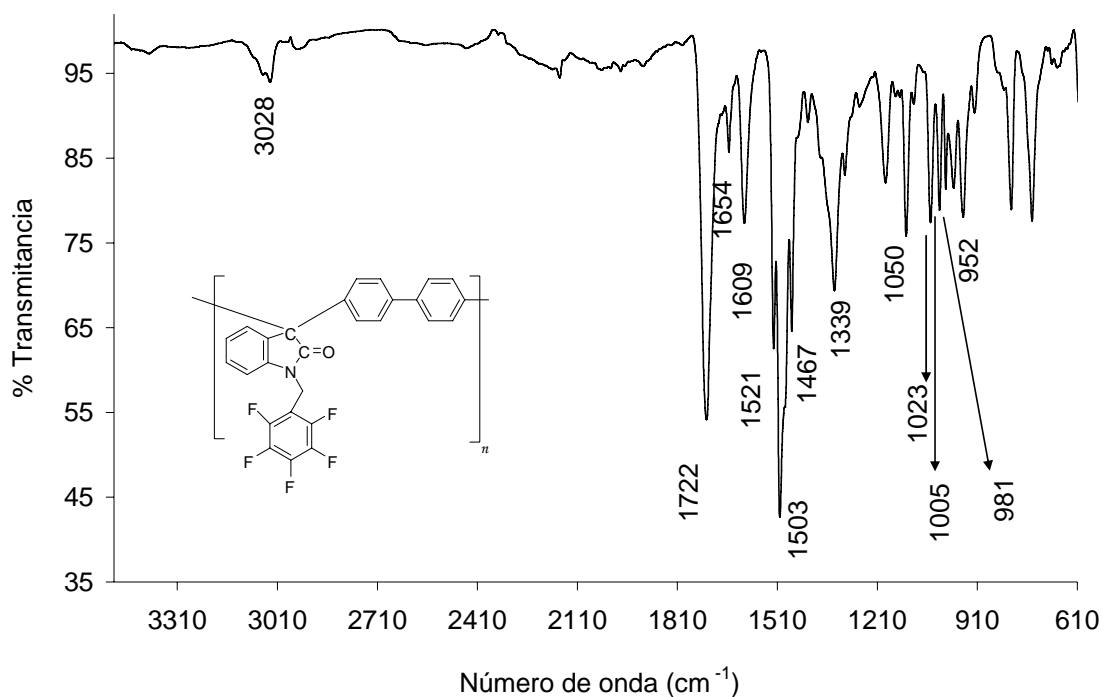


Figura 50. Espectro FT-IR del polímero (**3G**).

La interpretación del espectro RMN de ^{13}C sugiere que la reacción de modificación química fue casi del 100 %.

En la figura 50 se muestra el espectro FT-IR del polímero modificado (**3G**), se asignaron las bandas correspondientes a las vibraciones (N-H, $\nu=1707\text{ cm}^{-1}$), se observó la aparición de bandas nuevas medianamente intensas en $\nu=1050\text{ cm}^{-1}$, $\nu=1023\text{ cm}^{-1}$, $\nu=1005\text{ cm}^{-1}$, $\nu=981\text{ cm}^{-1}$ y $\nu=952\text{ cm}^{-1}$ atribuibles a las vibraciones de los enlaces C-F, también existe un desplazamiento de la señal del enlace C=O de $\Delta\nu=15\text{ cm}^{-1}$ con respecto al polímero de partida.

Con la complementación de estas dos técnicas (RMN y FT-IR) se puede observar una sustitución completa del grupo colgante N-H. El polímero producto de esta modificación es de color blanco y forma fibras, tiene una viscosidad inherente de 0.64 dL/g y el rendimiento fue del 88%.

4.1.10 Modificación química del polímero (3) con 1- bromoacetilpireno (H)

La reacción se llevó a cabo en NMP, con una relación de 1.4 moles de monómero por 1 mol de polímero. Al agregar el carbonato de potasio la mezcla de reacción tomó una coloración amarillo mango y con la adición del compuesto bromado, la disolución adquirió una coloración más intensa.

En la figura 51 se muestra el espectro de RMN ^1H del polímero (**3H**), se observan todas las señales conocidas del polímero (**3**) más una serie adicional de Hs aromáticos (5 a 18) provenientes del pireno, se encontró la señal del grupo metilo ($-\text{CH}_2$, $\delta = 5.48$ ppm). Dado que (**3H**) es un polímero insoluble en cloroformo, se le añade unas gotas de TFA y así se pudo obtener los espectros de RMN.

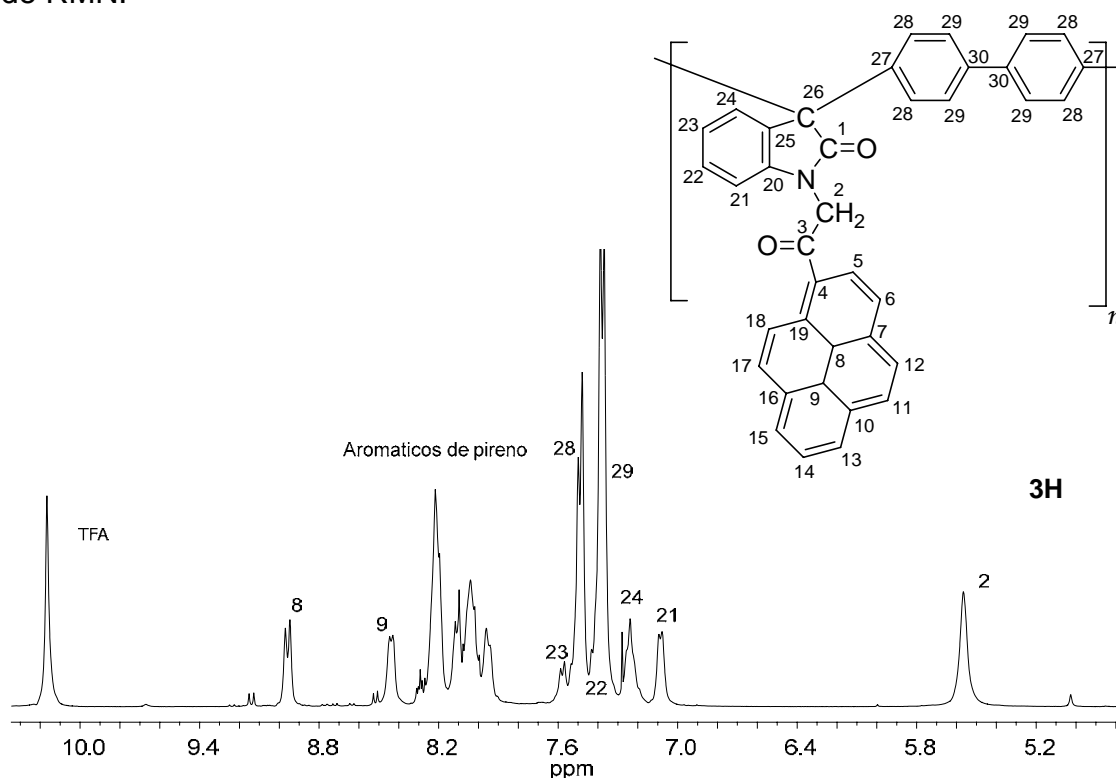


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H del polímero (**3H**) en disolución de CDCl_3 con gotas de $\text{THF}-d_6$.

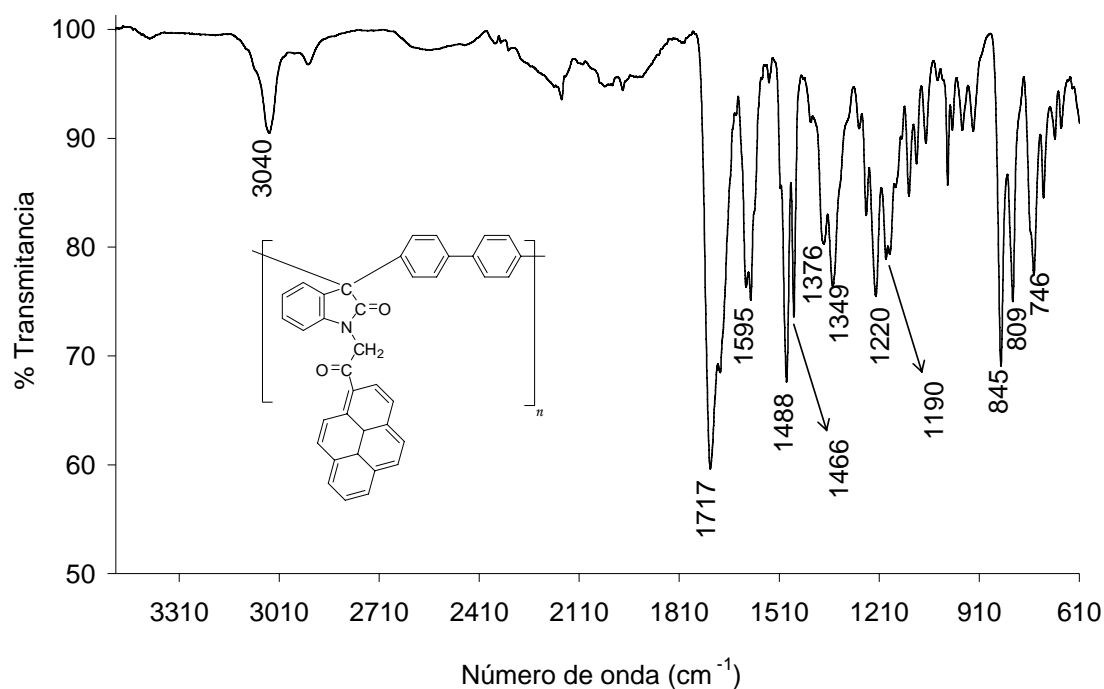


Figura 52. Espectro FT-IR del polímero (**3H**).

En la figura 52 se puede observar un desplazamiento de la señal proveniente de los enlaces C-H aromáticos $\Delta\nu=10\text{cm}^{-1}$ con respecto al polímero (**3**), también, se observó un aumento en su intensidad debido a la adición del pireno. También, se puede observar un desplazamiento de la señal del enlace C=O de $\Delta\nu=10\text{ cm}^{-1}$ con respecto al polímero (**3**), y su claro aumento de intensidad debido a la adición del grupo colgante que contiene un enlace similar.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que la reacción se llevó a cabo casi al 100% de conversión. Se obtuvo un polímero amarillo mango con viscosidad inherente de 0.64 dL/g, el rendimiento para esta reacción fue de 76%. En este caso el polímero cambió su aspecto y de acuerdo a los resultados mostrados de las técnicas de análisis podemos hablar de una sustitución química casi completa.

4.2 Mecanismo de reacción de modificación química del polímero (3).

El mecanismo de reacción para la modificación química del polímero (3), seguiría una vía iónica [17].

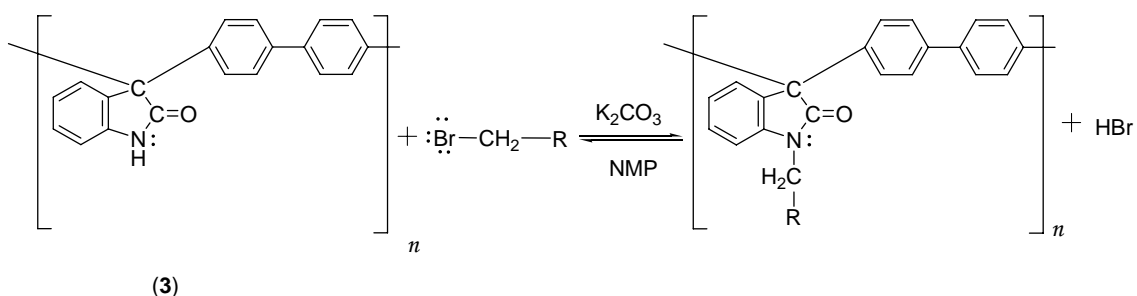


Figura 53. Reacción general de la modificación química del polímero (3).

La ruta iónica se conoce como sustitución nucleofílica, se realizaría en 2 pasos:

El primer paso es la desprotonación de la imina (figura 54), se forma un intermediario nucleófilo mucho más fuerte que el polímero (3), en este sentido, se favorece la reacción de sustitución.

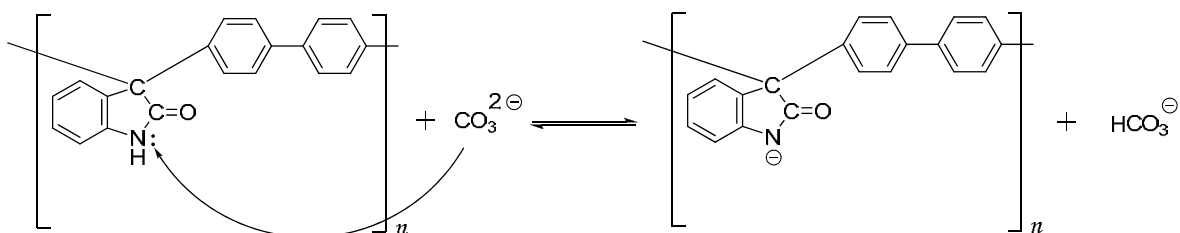


Figura 54. Sustitución nucleofílica, primer paso.

Posteriormente, la imina en forma de base, ataca al carbono del hidrocarburo bromado, el bromo es un buen grupo saliente y da como resultado el polímero sustituido.

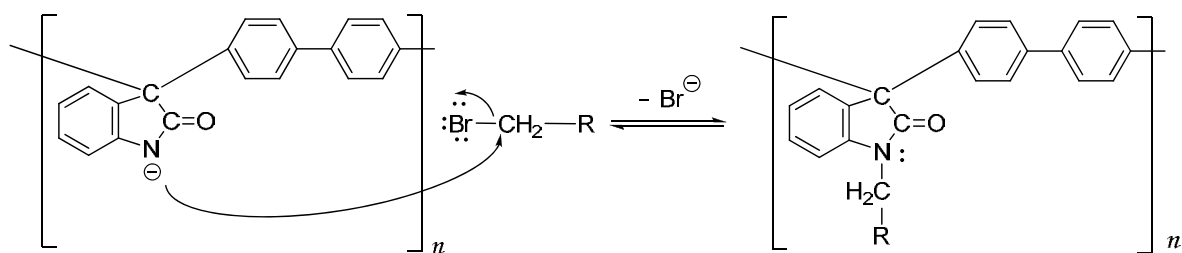


Figura 55. Sustitución nucleofílica, segundo paso.

4.3 Propiedades de los polímeros modificados

Una de las principales razones para iniciar esta investigación fue la modificación de las propiedades del polímero (3). En este capítulo se analiza la solubilidad, viscosidad y estabilidad térmica de los polímeros modificados químicamente.

4.3.1 Solubilidad

Los polímeros que se obtuvieron son en general blancos a excepción del polímero 3H que es de color amarillo mango; los polímeros (3F), (3G), (3C) y (3H) forman fibras cuando se termina la reacción, mientras que los polímeros (3E), (3D), (3A) y (3B) forman conglomerados. En la siguiente tabla se puede observar que casi todos los polímeros obtenidos por modificación química son solubles en disolventes orgánicos.

Tabla de solubilidades de los polímeros modificados (tabla 5)

	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ SO ₃ H	DMF	NMP	DMSO	Dioxano	Ciclohexanona	THF
13	±↑	±↑	+↑	+	+	+	±↑	±↑	+
13A	+	+	+↑	+	+	±	+	+	+
13B	±	±	±	+	+	±	+	+	+
13C	+	+	+	+	+	±↑	+	+	+
13D	+	+	±	+	+	±	+	+	+
13E	+	+	+↑	+	+	±	+	+	+
13F	+	+	+↑	+	+	±↑	+	+	+
13G	+	+	+↑	+	+	±↑	+	+	+
13H	±↑	±↑	+↑	+	+	±↑	±	±	±

±↑ se hincha al calentar

± se hincha

+ soluble

Que los polímeros sean solubles en disolventes volátiles permite la elaboración de películas, estas sirven para posteriores caracterizaciones como son el volumen libre y la permeabilidad.

4.3.2 Viscosidad inherente

Si bien es cierto que las principales propiedades que definen la viscosidad en una solución polimérica son la concentración y el peso molecular del polímero disuelto, también las asociaciones intermoleculares pueden influir en la viscosidad, un ejemplo serían los puentes de hidrógeno.

Polímero	t PROMEDIO (s)	Cantidad (g)	C (g/dL)	$\eta_{\text{INHERENTE}}$ (dL/g)
NMP	89.01			
3	105.51	0.0201	0.201	0.85
3A	104.17	0.0203	0.203	0.78
3B	103.80	0.0201	0.201	0.77
3C	103.68	0.0202	0.202	0.76
3D	107.24	0.0202	0.202	0.92
3E	102.39	0.0201	0.201	0.70
3F	103.02	0.0202	0.202	0.72
3G	101.14	0.0201	0.201	0.64
3H	101.39	0.0202	0.202	0.65

Es posible que sea esta la razón de que el polímero base (**3**) tenga una viscosidad relativamente alta. Independientemente de esto, las viscosidades de los polímeros modificados fueron relativamente altas, esto nos habla de un peso molecular elevado.

4.3.3 Análisis térmico

El análisis térmico realizado a los distintos polímeros consistió en pruebas de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) y de TGA (Análisis Termo Gravimétrico).

4.3.3.1 Análisis térmico del polímero (3)

Los perfiles térmicos del polímero (3) se muestra en la figura 56, el gráfico de DSC muestra una curva de descomposición del polímero (3) a una temperatura de 95° C, es muy probable que sea la pérdida de agua contenida en la molécula del polímero.

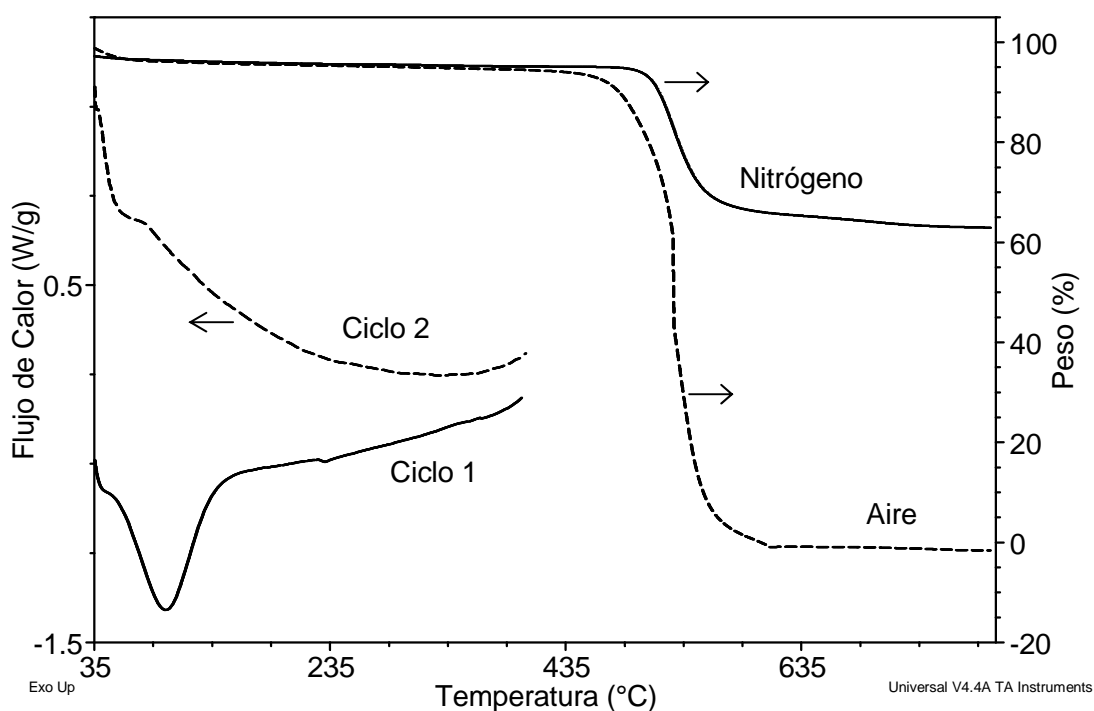
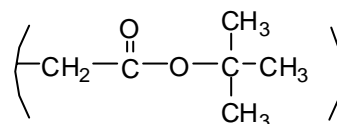


Figura 56. Análisis térmico de (3).

En el TGA (figura 56) se puede observar que la temperatura de descomposición de este polímero es 418° C, también se observa que el polímero tiene una mayor estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno que en aire.

En la curva de DSC no se observa una temperatura de transición vítrea (T_g) por que el polímero ya está en estado de descomposición. Estos resultados serán comparados con los datos de los polímeros modificados.

4.3.3.2 POLÍMERO (3A)



Se observó la descomposición del polímero (3A) por pasos. La primera pérdida de peso del 10% que corresponde a la descomposición del grupo colgante, la segunda pérdida se dio hasta el 80% de su peso inicial y finalmente la descomposición del resto del polímero siguió la tendencia del polímero (3).

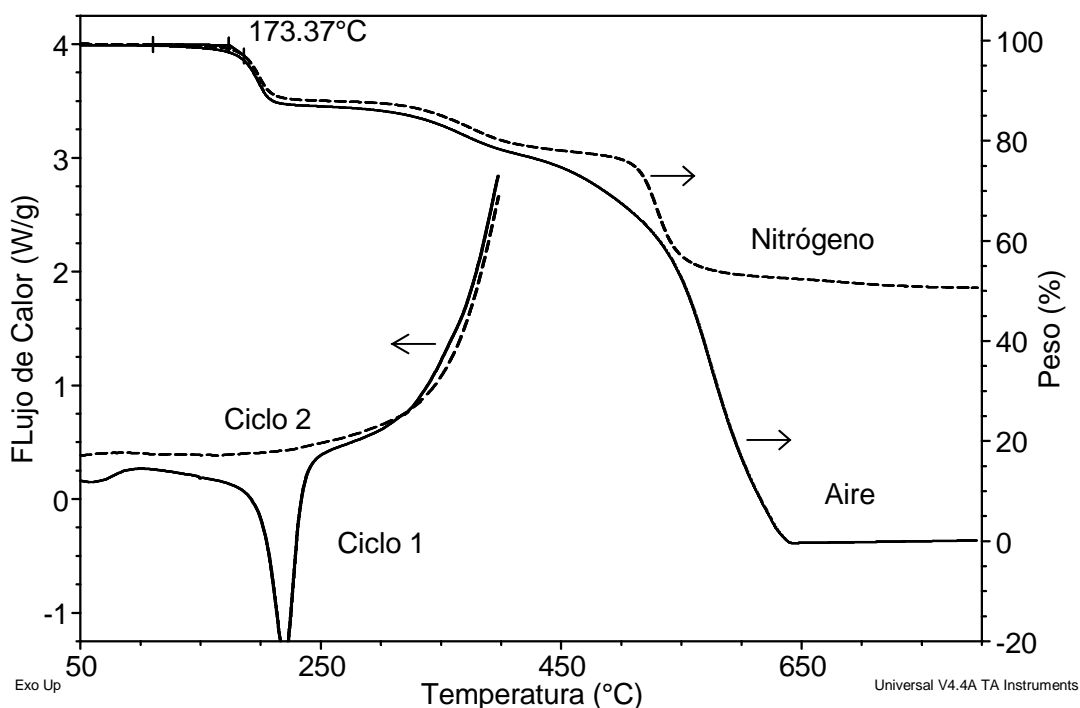
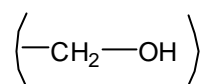


Figura 57. Análisis térmico de (3A).

Si se comparan los resultados de los análisis de TGA y de DSC se puede observar que la primera pérdida de peso en el TGA empata con la descomposición en la curva del primer ciclo de calentamiento.

El polímero modificado se mantiene estable hasta 173° C siendo igual de estable en atmósfera de nitrógeno que en aire.

4.3.3.3 POLÍMERO (3B)

En el perfil térmico del polímero se observa (TGA) que a 123 °C sufre una pérdida de peso del 9% correspondiente al grupo adicionado $-\text{CH}_2-\text{OH}$.

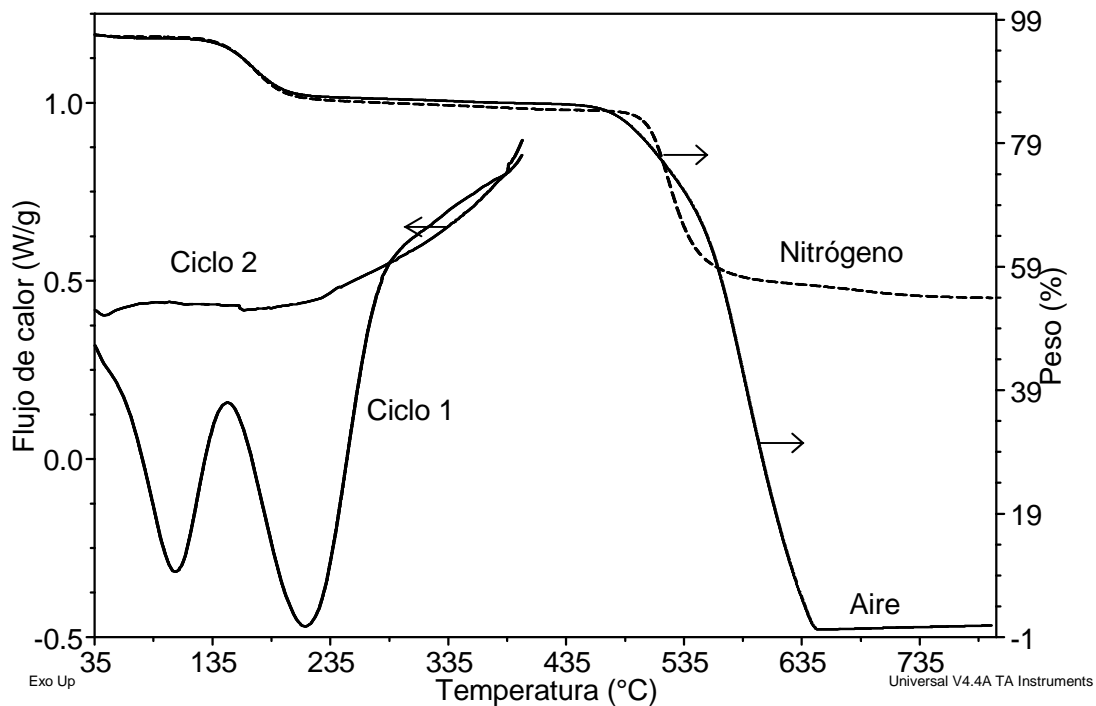


Figura 58. Análisis térmico de (3B).

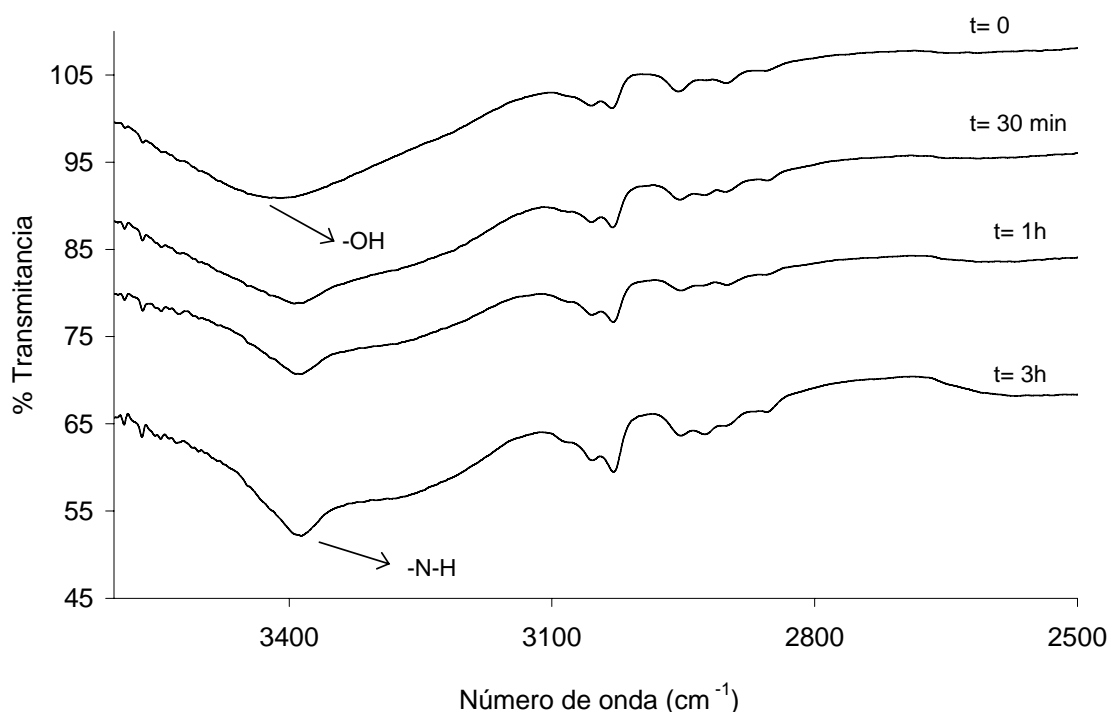
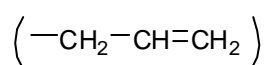


Figura 59. Desaparición de la señal grupo hidroxilo con respecto al tiempo de calentamiento a temperatura constante.

Durante la etapa de secado previa al análisis térmico, se observó un cambio de solubilidad de este polímero. Por esta razón se le decidió realizar un análisis espectroscopia IR FT para localizar los grupos funcionales presentes en el polímero.

Se puede observar (figura 59) como gradualmente se descompone el grupo colgante $-\text{CH}_2\text{-OH}$ por la desaparición de la señal correspondiente al enlace $-\text{OH}$ en la técnica de IR, y como se va tomando parecido al espectro de infrarrojo del polímero (3).

4.3.3.4 POLÍMERO (3C)



En este polímero también se observó una descomposición gradual del grupo colgante y una mayor estabilidad en aire que en atmósfera de nitrógeno (figura 60).

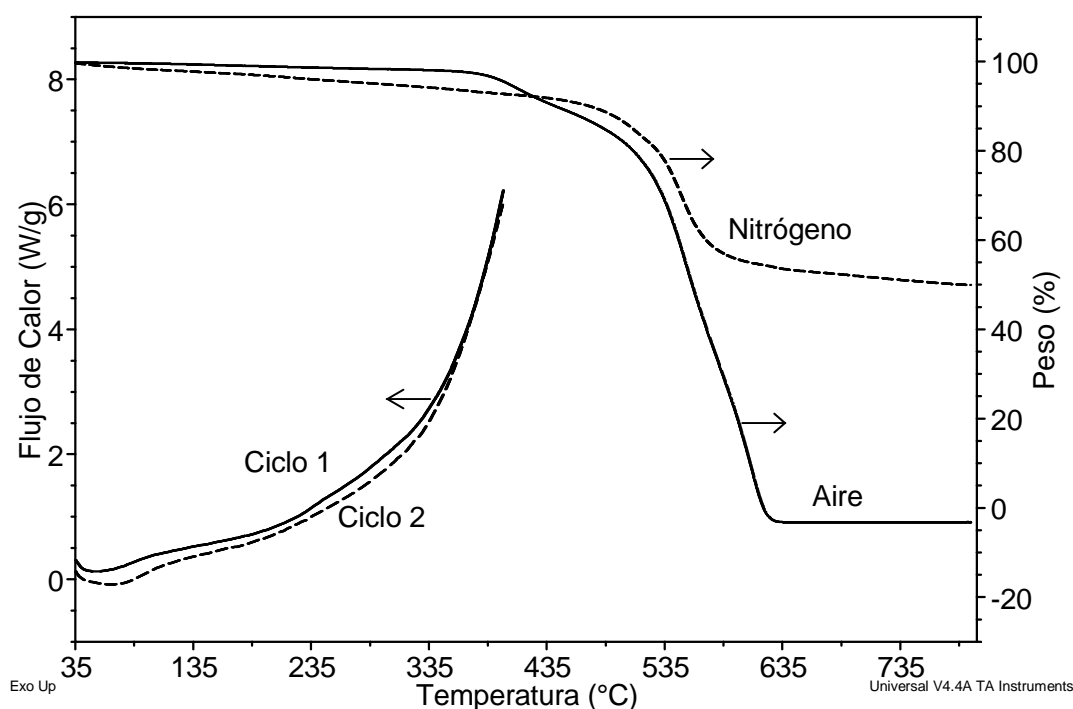


Figura 60. Análisis térmico de (3C).

Este polímero se puede comparar con el polímero (3C) debido a su similitud estructural, además se observa que el polímero (3D) se mantiene

ligeramente más estable que el polímero (**3C**) debido a que su triple enlace requiere de más energía para ser destruido.

No se observó una descomposición por pasos como en los polímeros modificados anteriores, esto se puede interpretar como una mayor estabilidad térmica.

4.3.3.5 POLÍMERO (**3D**) $(-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH})$

En la figura 61 se observa una pérdida gradual del grupo agregado $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ (3% del peso del polímero), la pérdida se acentuaba a los 261°C .

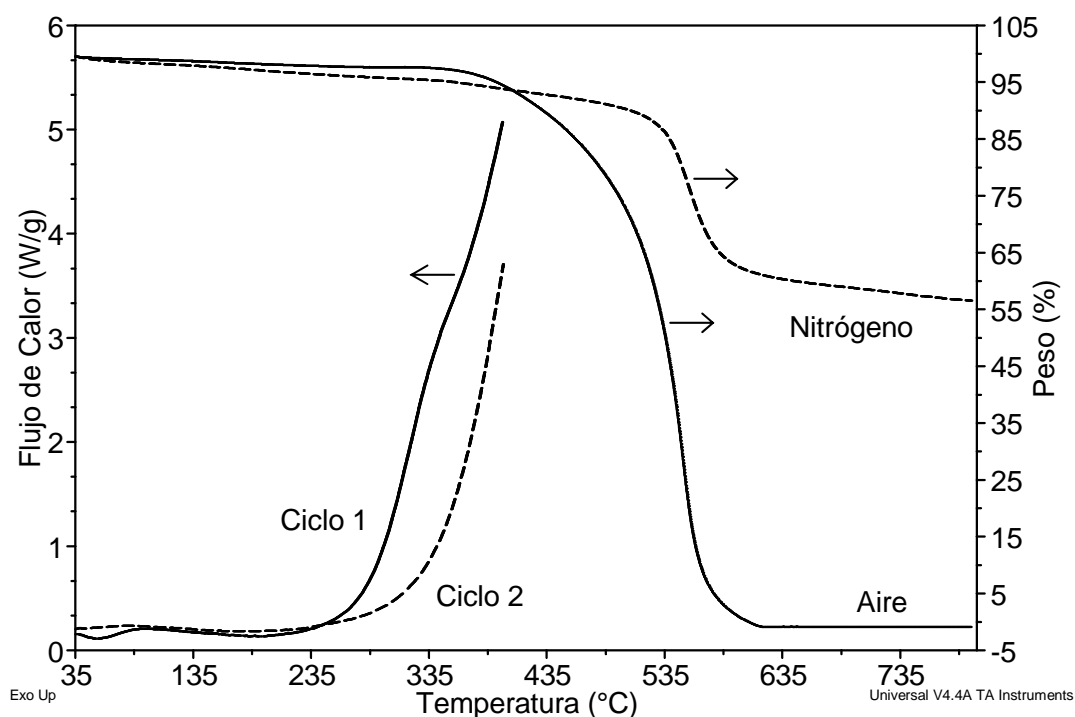
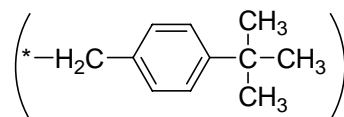


Figura 61. Análisis Térmico del polímero (**3D**).

Como puede observarse en la figura 63 el polímero (**3D**) es más estable si se mantiene en un ambiente de nitrógeno.

4.3.3.6 POLÍMERO (3E)



En la curva del lado izquierdo (DSC) de la figura 62, se observa que este polímero sufre el proceso de descomposición gradualmente y su transformación se hace más intensa a los 325° C, el polímero es más estable en atmósfera de nitrógeno que en aire.

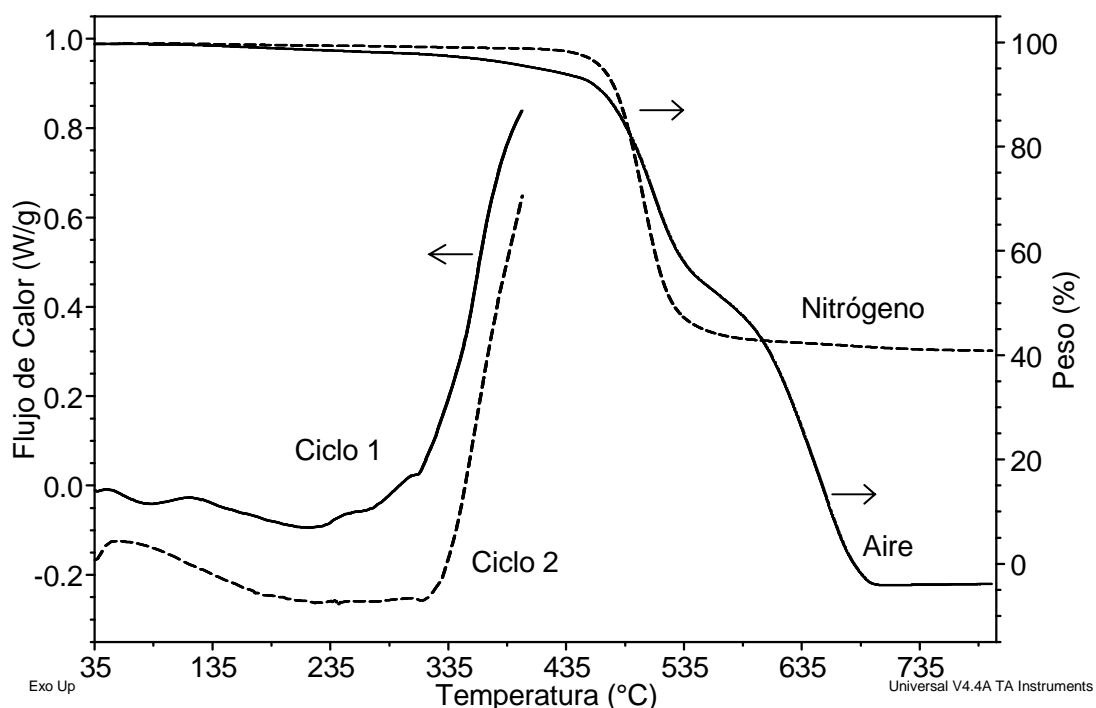
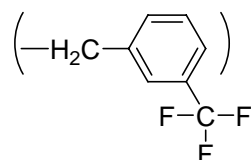


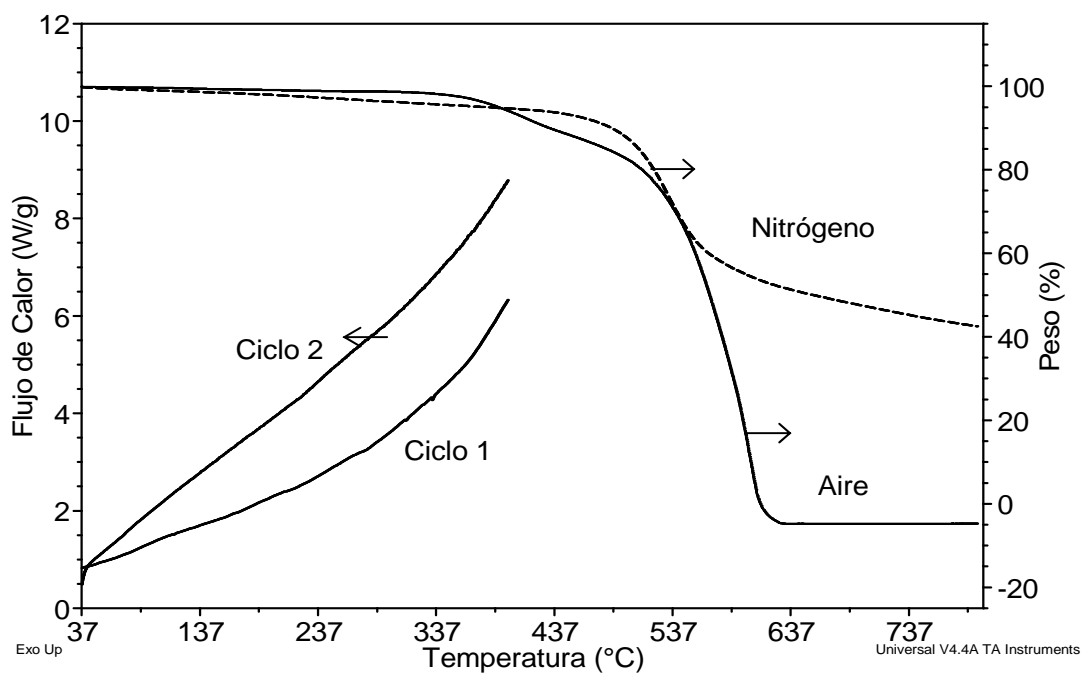
Figura 62. Análisis Térmico del polímero (3E).

En este análisis se observó que el polímero conserva la tendencia de la familia de no presentar temperatura de transición vítrea debido a que los polímeros modificados sufren descomposición antes de alcanzar la T_g .

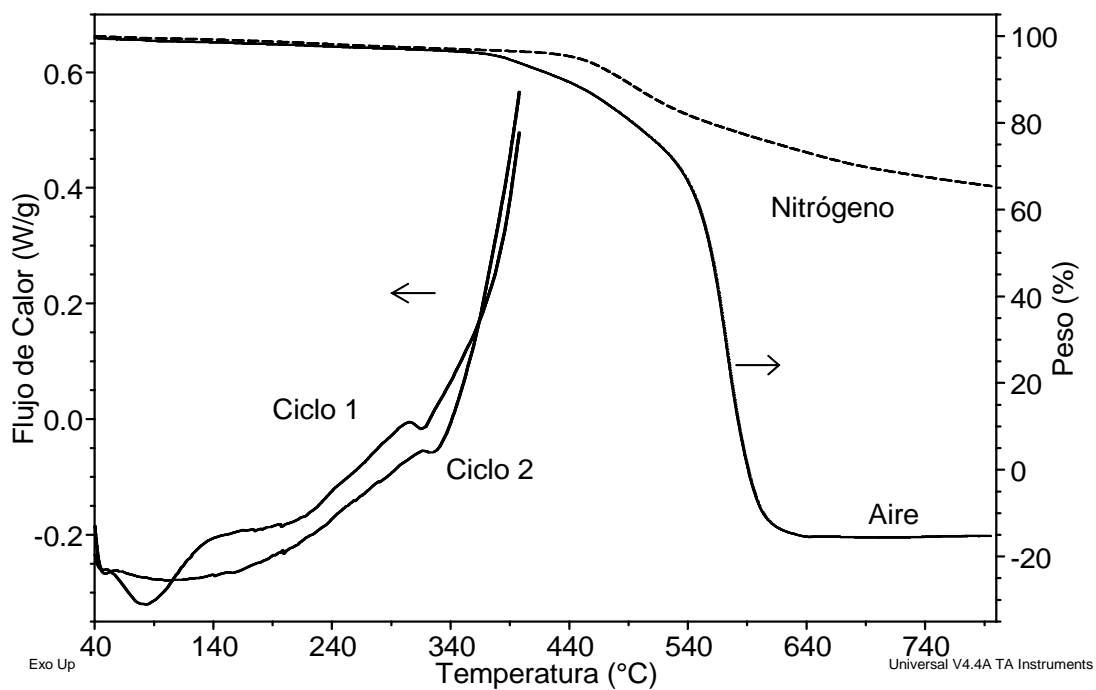
4.3.3.7 POLÍMERO (3F)

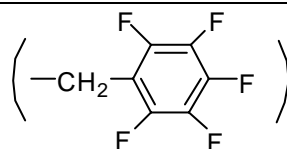


En la curva del lado derecho (TGA) se observa que este polímero empieza a descomponerse a 360° C, pierde el 15% de su peso inicial el cual se atribuye al peso del grupo colgante adicionado en la reacción de modificación química.

Figura 63. Análisis Térmico del polímero **(3F)**.

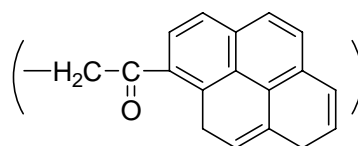
En este polímero tampoco se puede apreciar una temperatura de transición vítrea, ya que el polímero sufre descomposición antes de alcanzar dicha temperatura.

Figura 64. Análisis Térmico del polímero **(3G)**.

4.3.3.8 POLÍMERO (3G)

En la curva del TGA de la figura 66, se observó una temperatura de descomposición a 248° C, se puede pensar que el polímero modificado pierde en pasos el fragmento que se agregó con la reacción de modificación química.

Las diferencias observadas en el DCS entre el ciclo 1 y ciclo 2 se pueden deber a la pérdida de agua que hubiese sido atrapada o absorbida por el polímero.

4.3.3.9 POLÍMERO (3H)

En la curva del TGA de la figura 65, se observó una temperatura de descomposición de 244° C, el polímero perdió en pasos el fragmento de pireno que se le agregó.

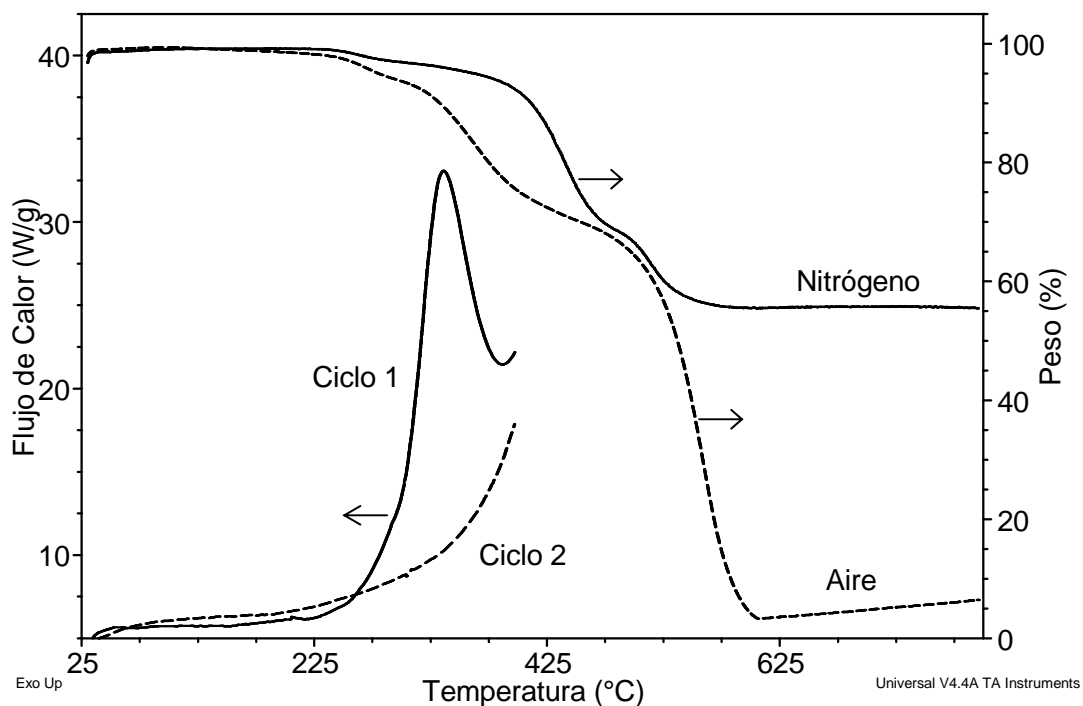


Figura 65. Análisis Térmico del polímero (3H).

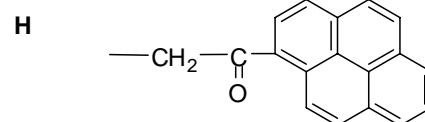
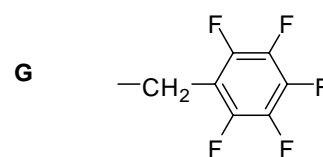
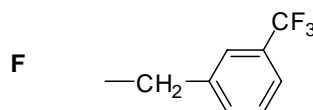
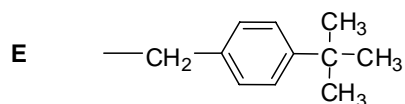
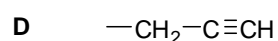
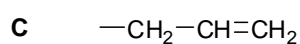
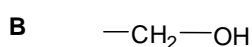
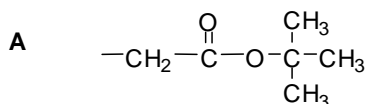
De igual forma este polímero se descompone antes de alcanzar su temperatura de transición vítrea y es más estable en atmósfera de nitrógeno que en aire.

En general se puede decir que los polímeros conservan la conducta térmica del polímero del que partieron (**3**), la mayoría de los polímeros modificados presentan una temperatura de descomposición antes de alcanzar la temperatura de transición vítrea.

Debido a la similitud de las curvas de descomposición se puede pensar que los polímeros modificados podrían encontrar un estado de descomposición intermedio estable que sería el polímero (**3**).

CONCLUSIONES

1.-Por primera vez se han obtenido nuevos derivados de polidifenilenoxiindol a través de su modificación química en reacciones con los siguientes monómeros:



2.-Las mejores condiciones de reacción de modificación química fueron desarrolladas a temperatura ambiente, durante 24 horas, en disolventes como DMF o NMP en presencia de K_2CO_3 .

3.-El análisis de los polímeros obtenidos mediante modificación química de los espectros de 1D y 2D de RMN e IR FT, revelaron que la conversión de los polímeros (3A, 3C, 3D, 3E, 3F, 3G y 3H) fueron llevadas a cabo al 100% (en el caso del polímero 3B fue superior al 95%).

4.-Los datos de viscosimetría y GPC confirmaron que las reacciones de modificación química no procedieron con reacciones colaterales ni tampoco hubo descomposición de los mismos.

5.-Los polímeros modificados fueron completamente solubles en disolventes orgánicos, dicha solubilidad permitió la formación de películas. Las

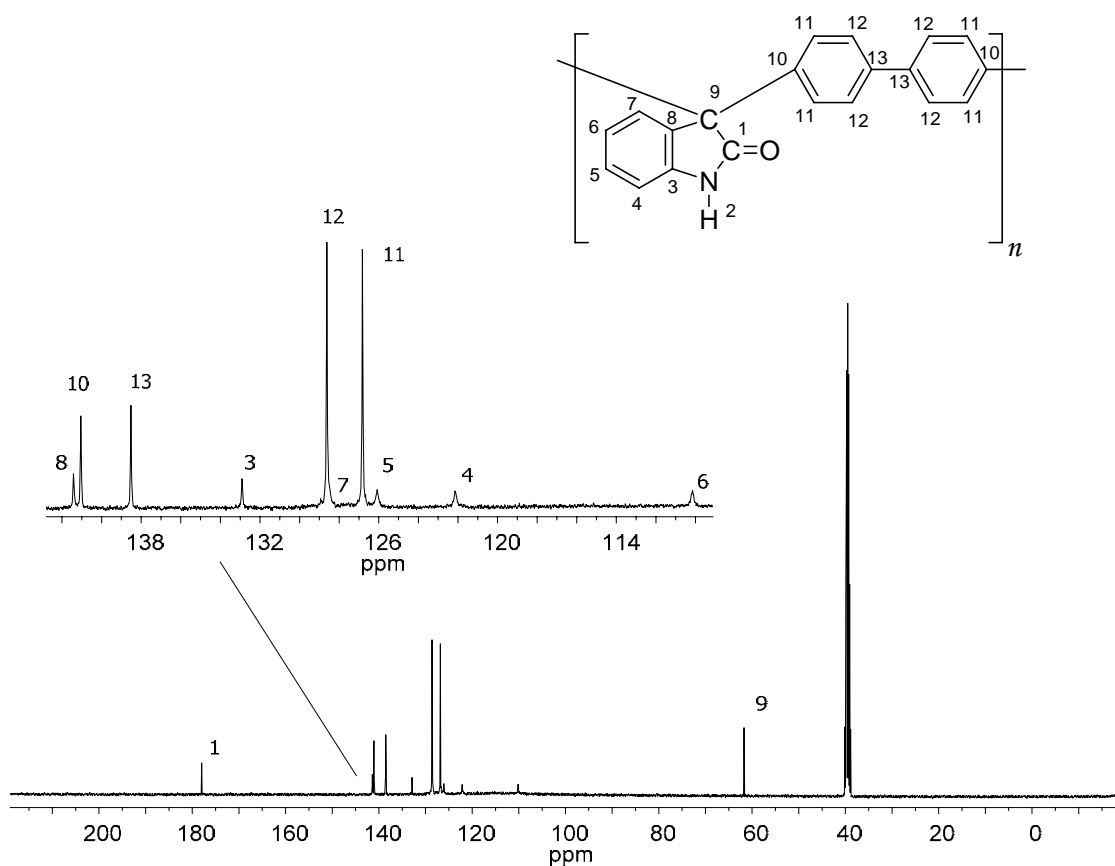
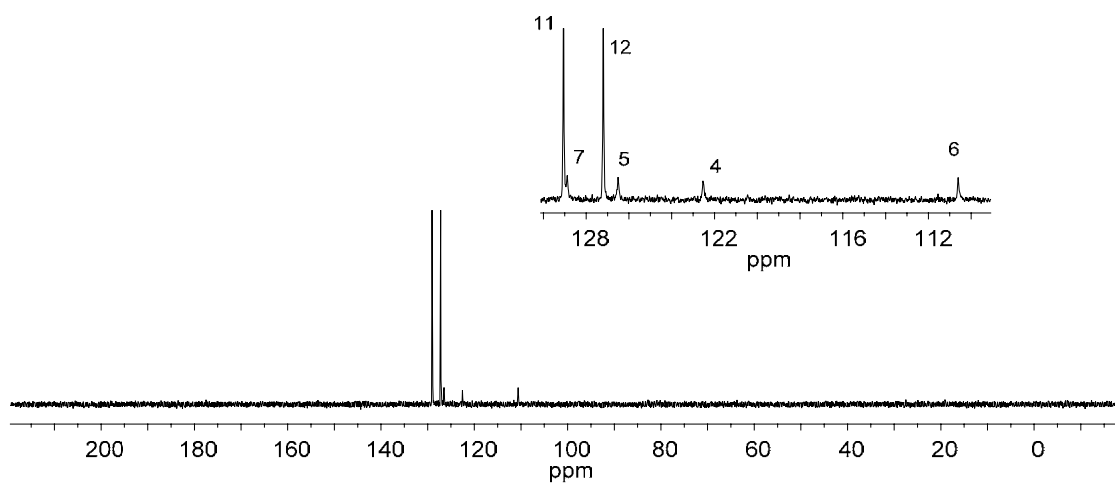
propiedades térmicas de los polímeros modificados fueron caracterizadas mediante las técnicas de DSC y TGA.

6.- La introducción de grupos sustituyentes al polidifenilenoxiindol demostró cambios en las propiedades físicas y químicas del polímero base.

REFERENCIAS

- [1] Y. Fu, C. Van Oosterwijck, A. Vandendriessche, A. Kowalczyk-Bleja, X. Zhang, A. Dworak, W. Dehaen, Mario Smet, *MAcromolecules*, **2008**, *41*, 2388.
- [2] R. B. Seymour, C. E. Carraher, *Polymer Chemistry an Introduction*, 3th Edition, *Press*, **1992**, 7.
- [3] J. Areizaga, M. M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin, *Polímeros. Síntesis*, **2002**, 14.
- [4] G. Odian. *Principles of polymerization*, 2nd Edition, *Press*, **1991**, 1.
- [5] H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark. *Contemporary Polymer Chemistry*. 3th Edition, *Pearson Prentice Hall*, **2003**, 1.
- [6] March, *J. Advanced Organic Chemistry*, 4th ed. *Wiley Interscience*, New York. **1992**, 548.
- [7] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and related reactions*, *Wiley Interscience*, New York, **1964**, vol. II, 597-640.
- [8] G. A. Olah. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [9] T. Ohwada, *Reviews on Heteroatom Chemistry*, **1995**, *12*, 179.
- [10] Y. Sato, M. Yato, T. Ohwada, S. Saito, K. Seudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3037.
- [11] D. A. Klumpp, *Recent. Res. Dev. Organic Chem.*, **2001**, *5*, 193.
- [12] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, *Chem. Comm.*, **2002**, 1030.
- [13] H. M. Colquhoun, M. G. Zolotukhin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 11.
- [14] L. G. Wade, *Química Orgánica*, **1993**,
- [15] J. Mc Murry, *Química Orgánica*, **2004**, 543.
- [16] F. W. Allace, B. Reverte, *Ciencia de los polímeros*, **1978**, 123.
- [17] M. C. Vicent Vela, *ciencia y tecnología de los polímeros*, **2006**, 73.
- [18] T. N. Sorrell, *Organic Chemistry*, *University Science Books*, **1999**, 475

6. ANEXOS

Figura 59. Espectro de RMN de ^{13}C de polímero 3.Figura 60. Espectro de RMN de ^{13}C DET del polímero 3.

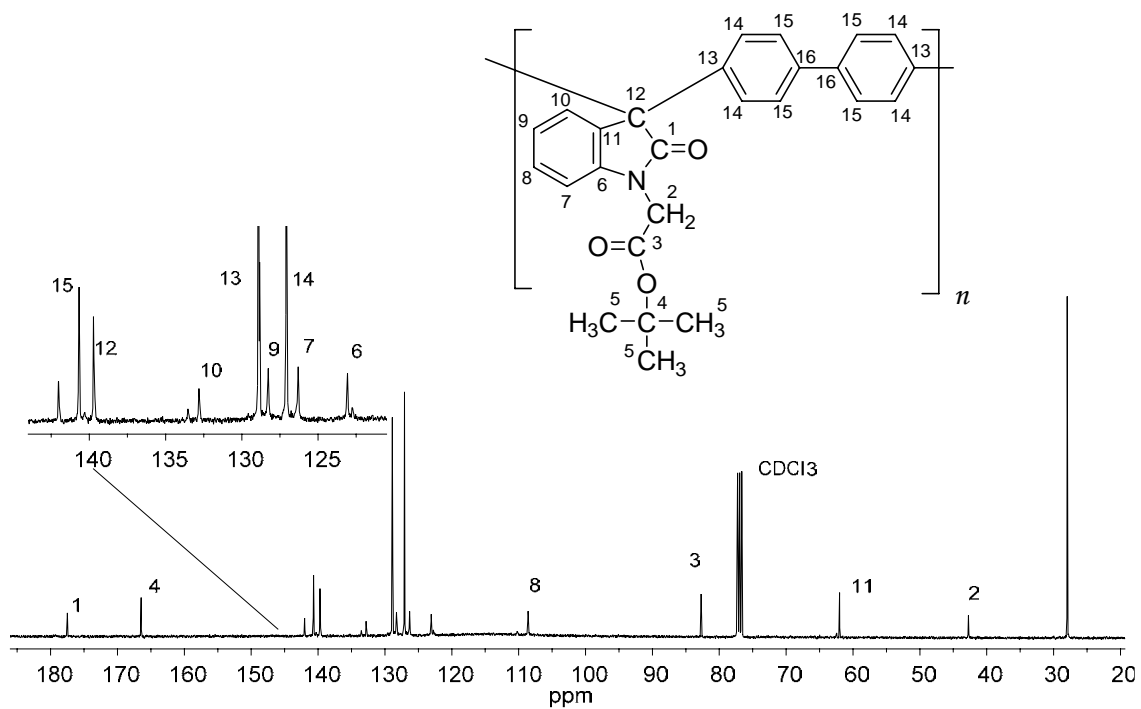


Figura 61. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 3 A.

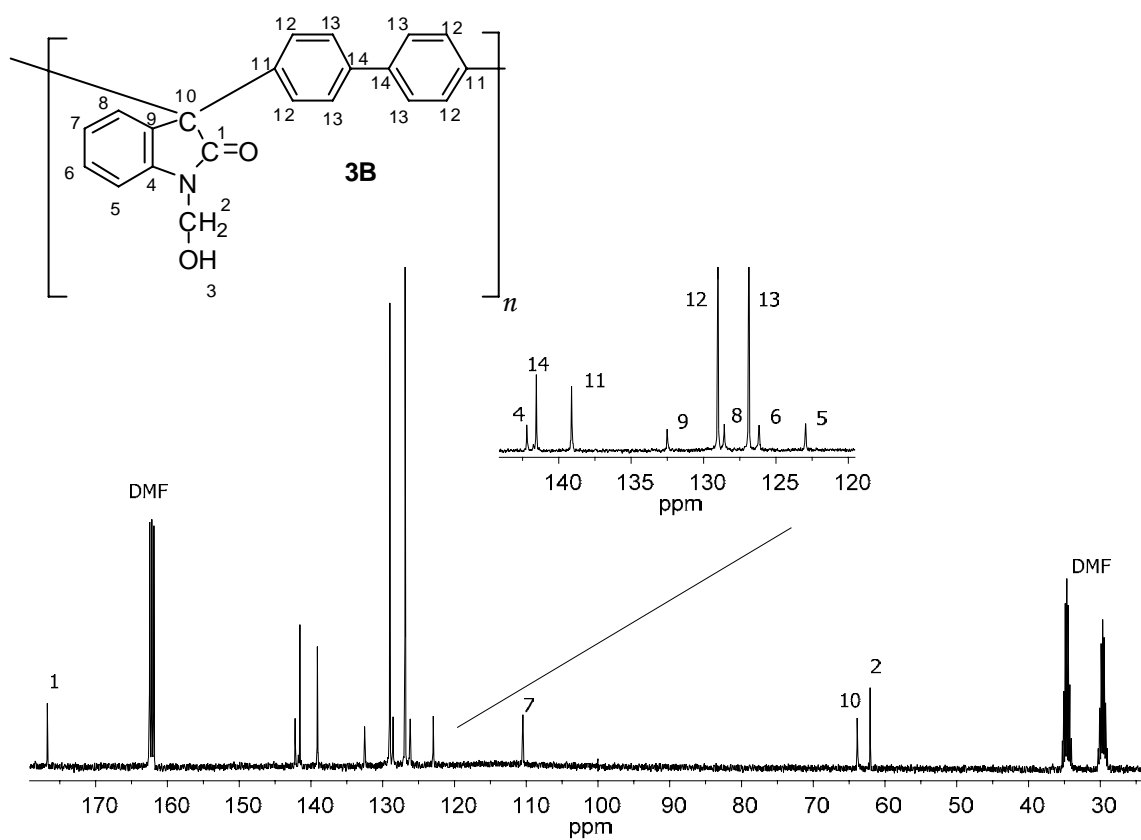


Figura 62. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 3 B.

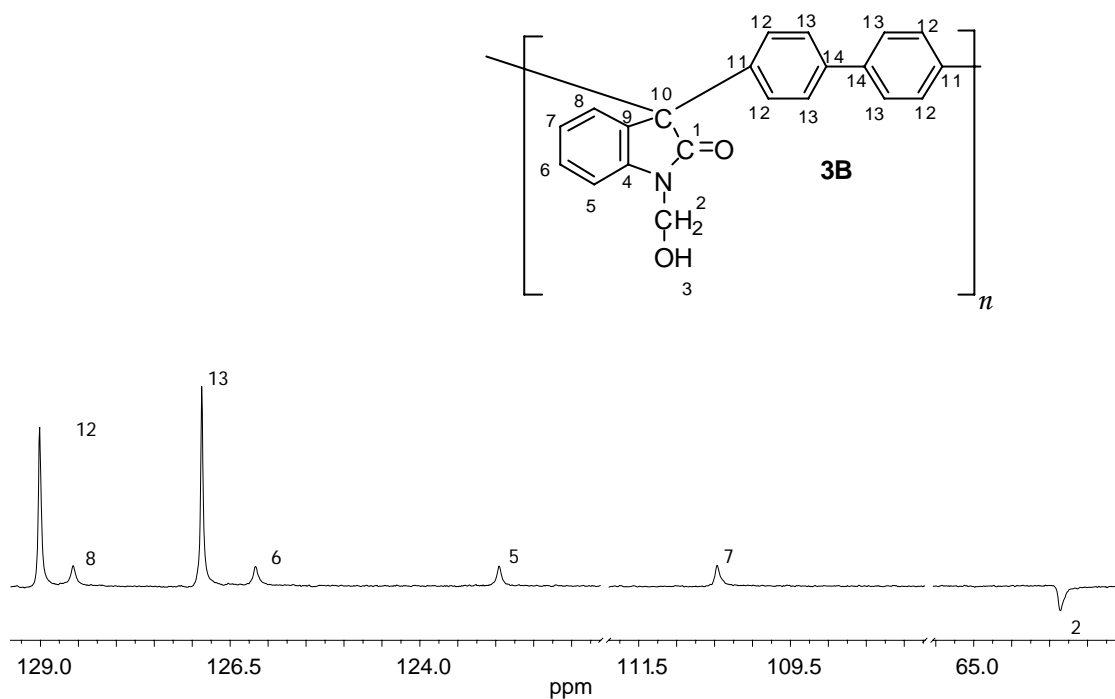


Figura 63. Espectro de RMN de ^{13}C DEPT del polímero 3 B.

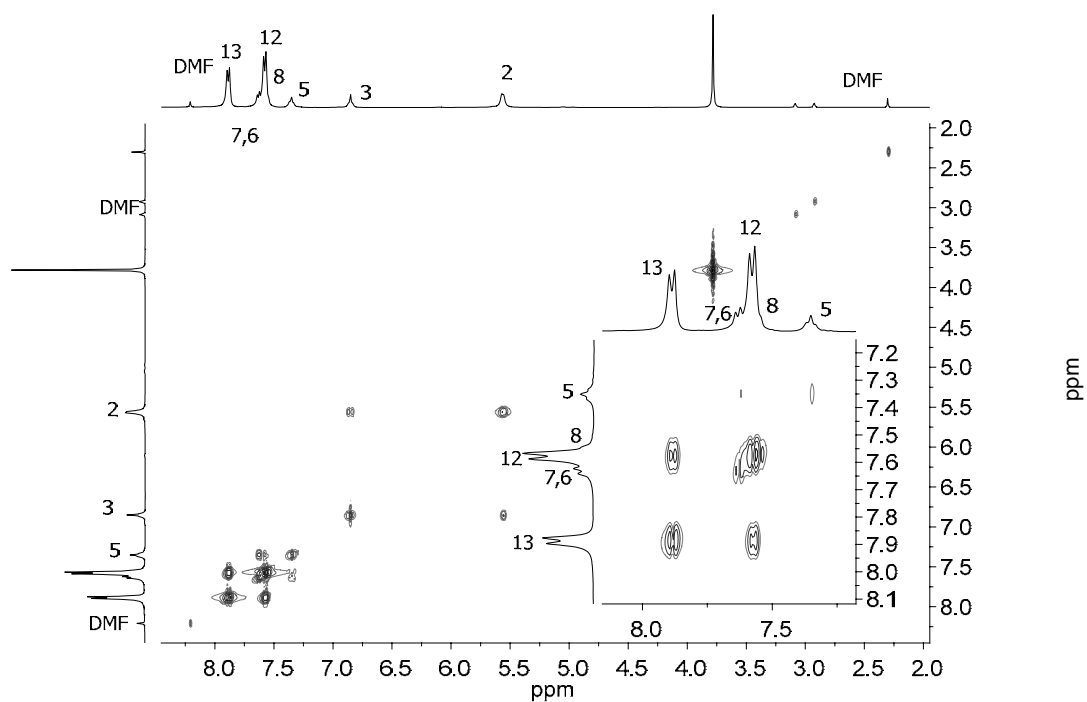


Figura 64. Espectro de RMN de ^1H COSY del polímero 3 B.

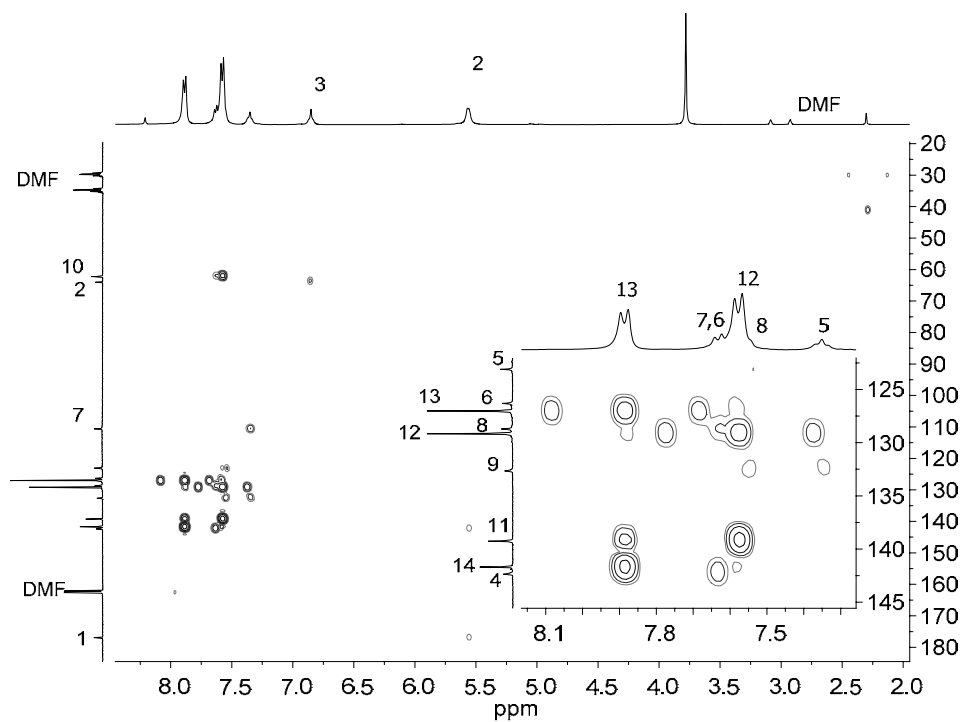


Figura 65. Espectro de RMN HMBC del polímero 3 B.

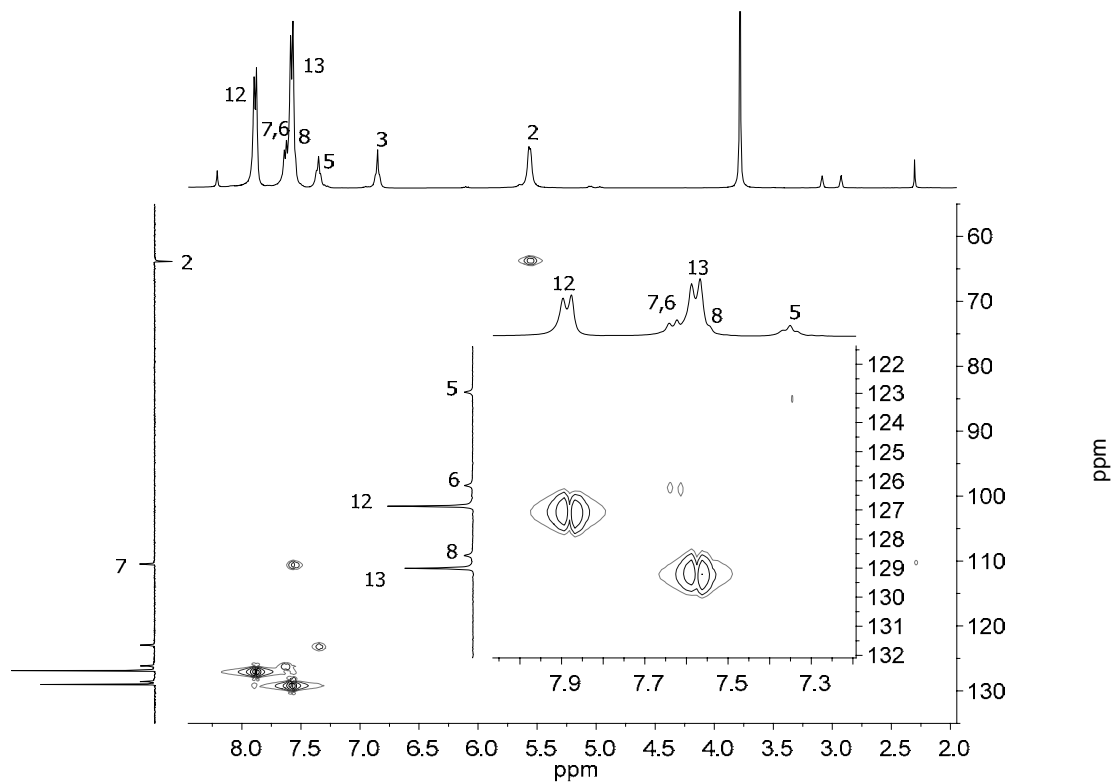


Figura 66. Espectro de RMN HMQC del polímero 3 B.

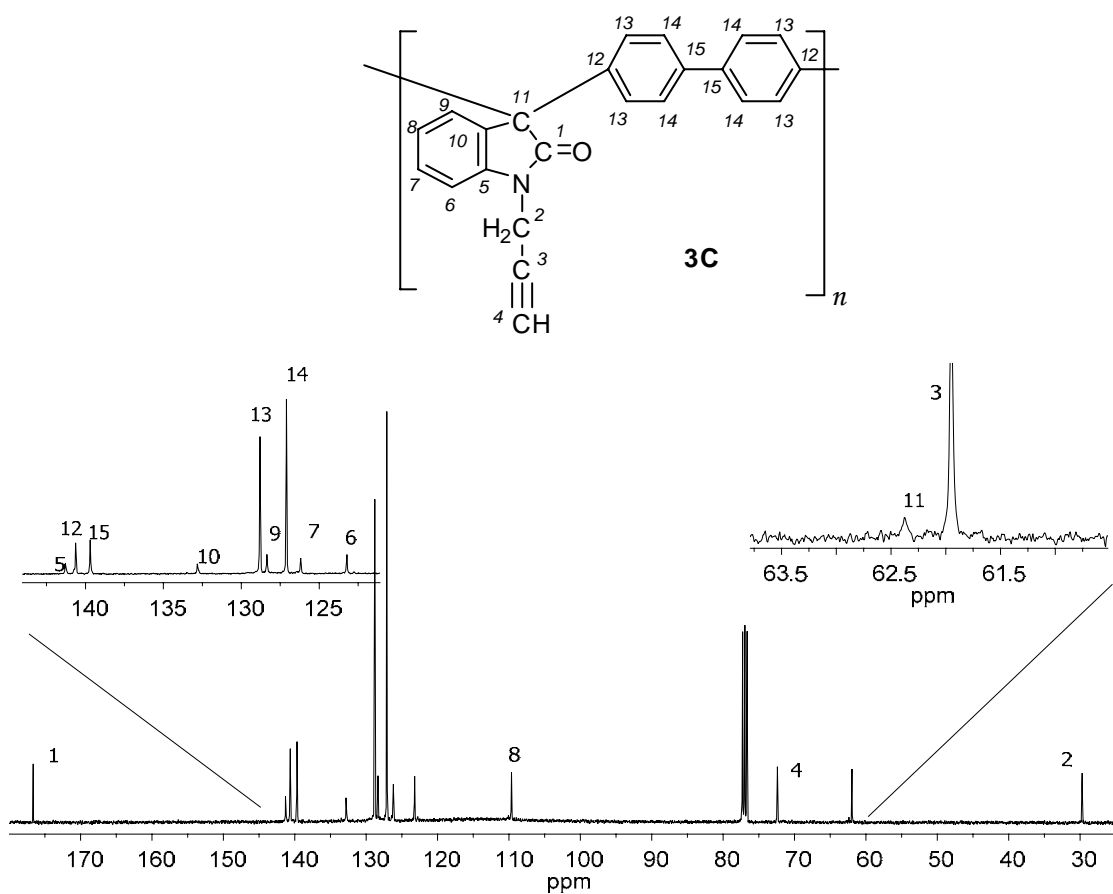


Figura 67. Espectro de RMN ^{13}C del polímero 3 C.

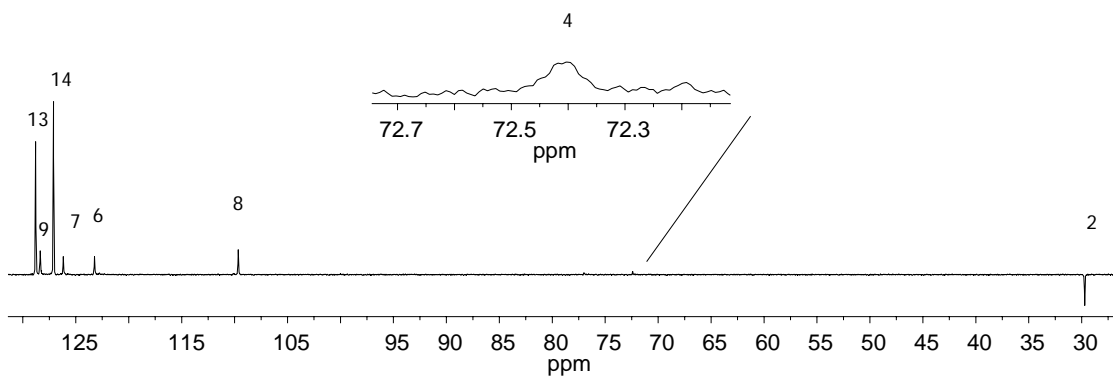


Figura 68. Espectro de RMN ^{13}C DEPT del polímero 3 C.

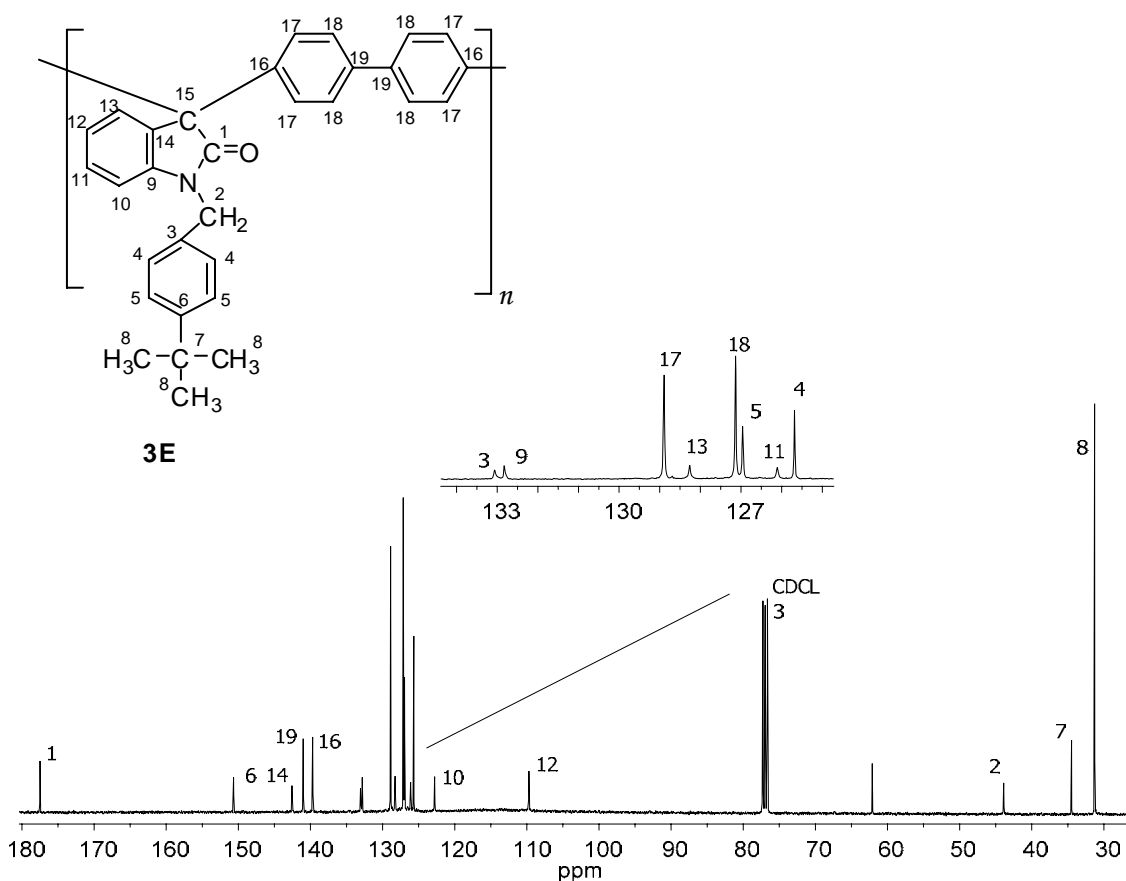


Figura 69. Espectro de RMN ^{13}C del polímero 3 E.

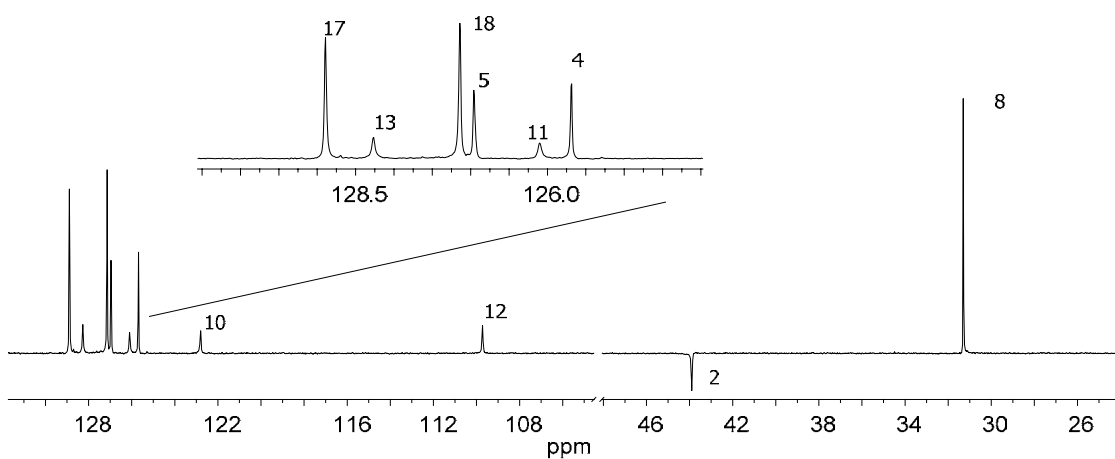


Figura 70. Espectro de RMN ^{13}C DEPT del polímero 3 E.

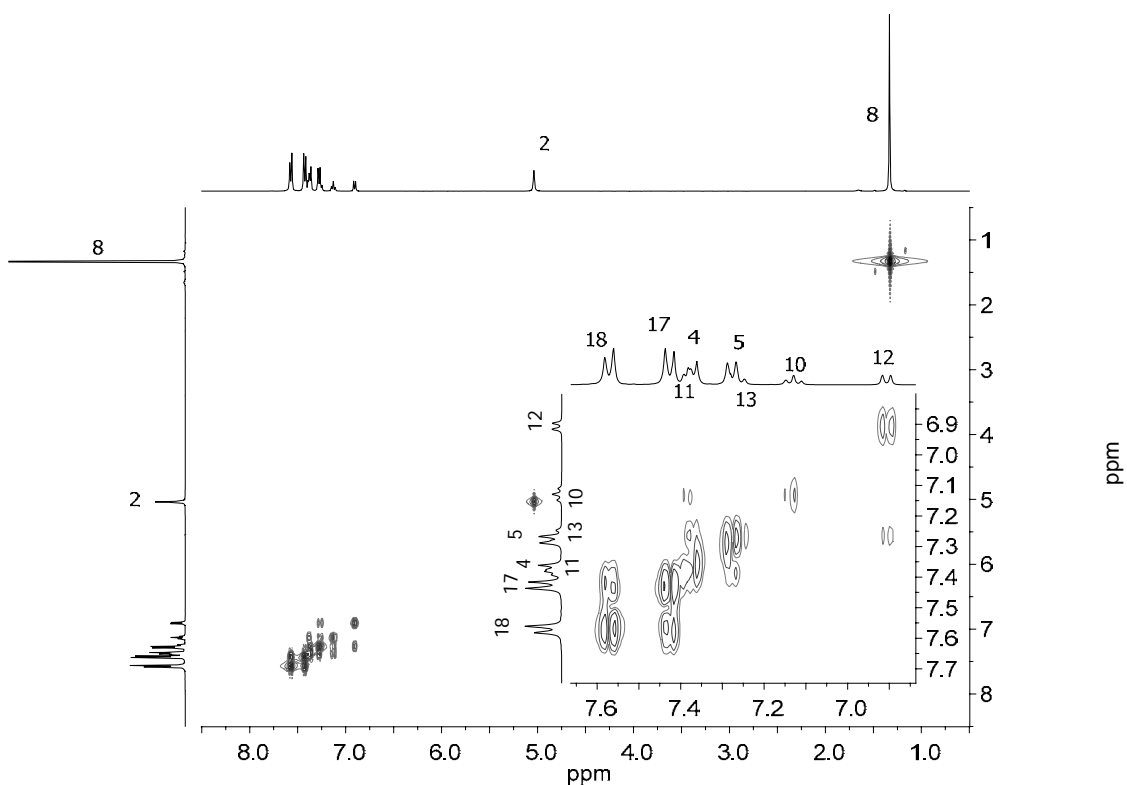


Figura 71. Espectro de RMN COSY del polímero 3 E.

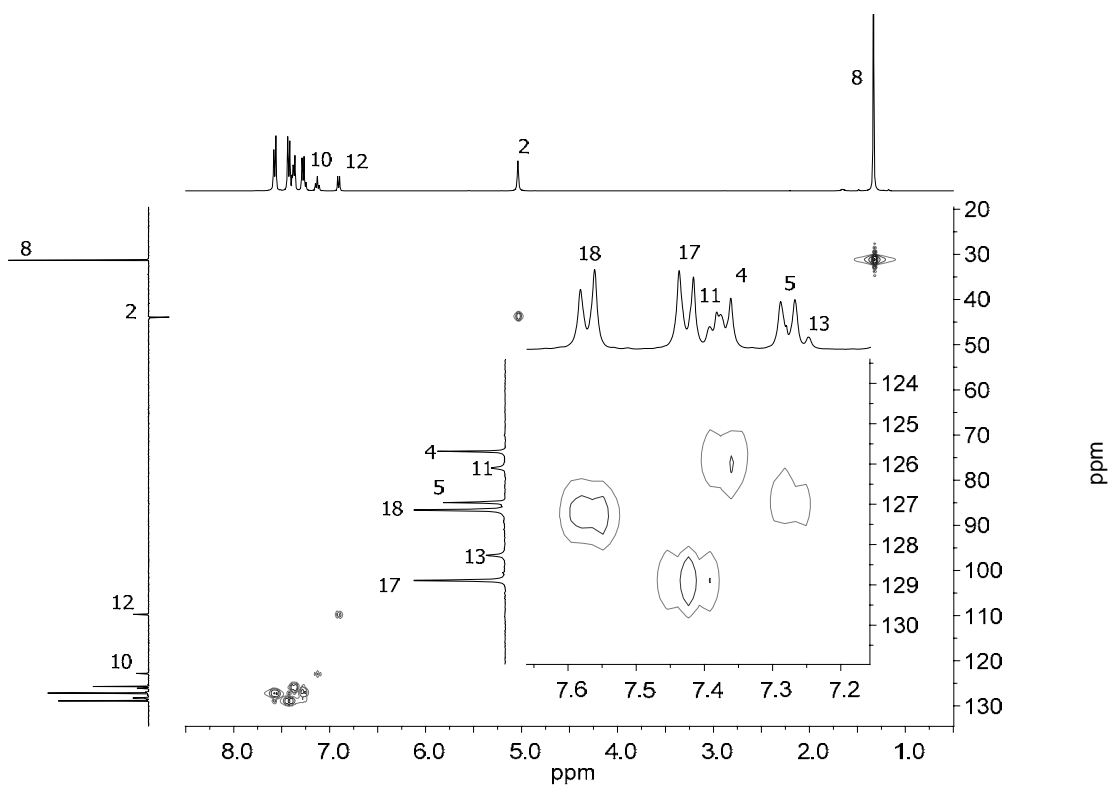
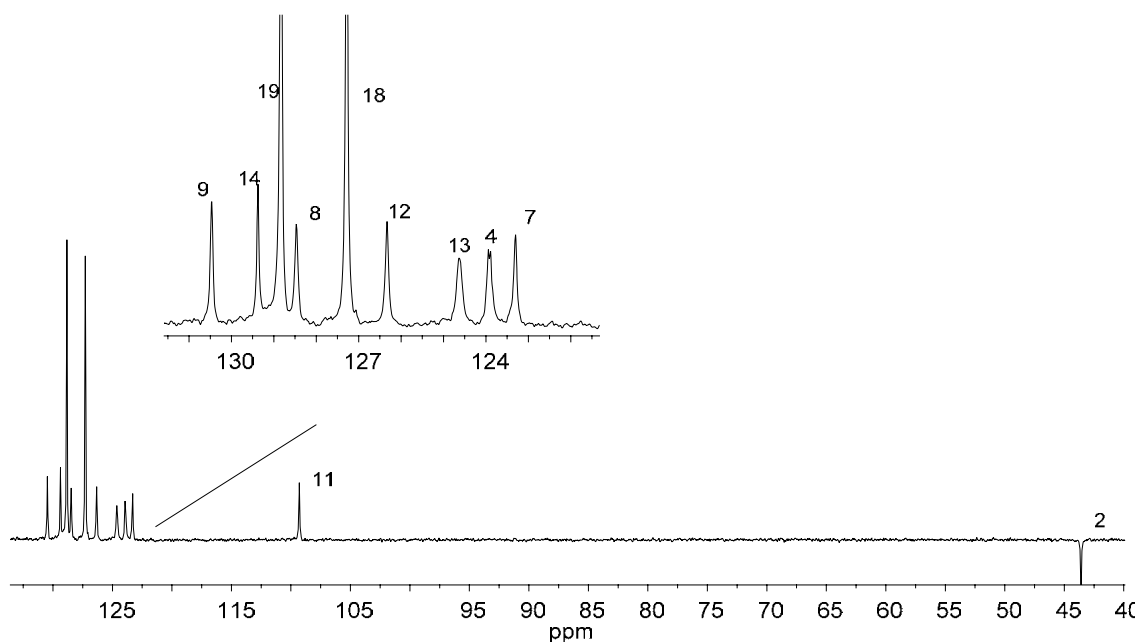
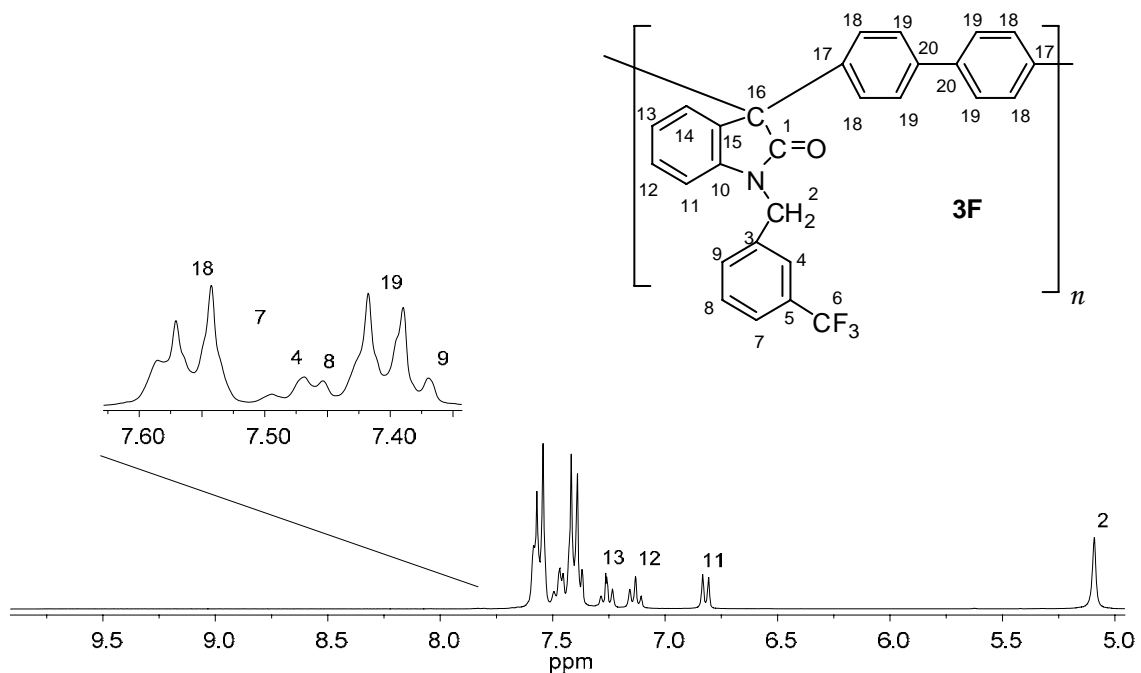


Figura 72. Espectro de RMN HMQC del polímero 3 E.



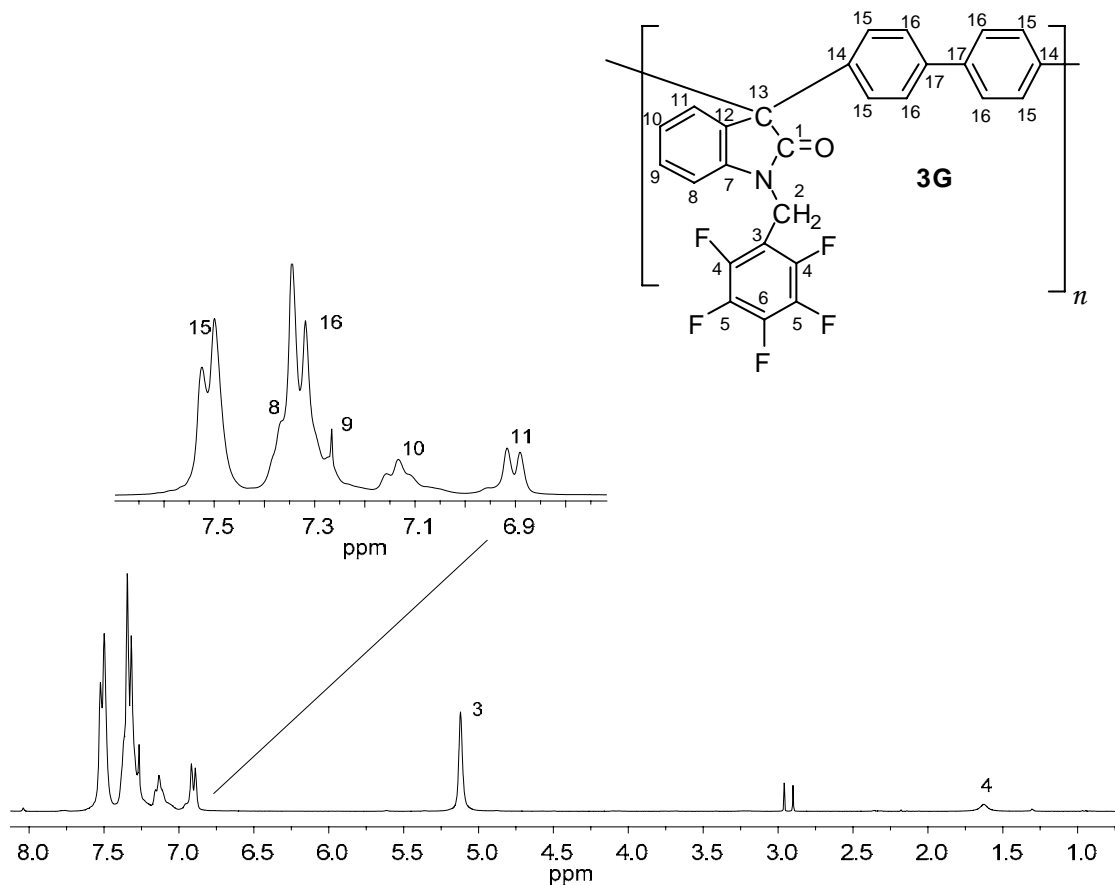


Figura 72. Espectro de RMN ^1H del polímero 3 G.

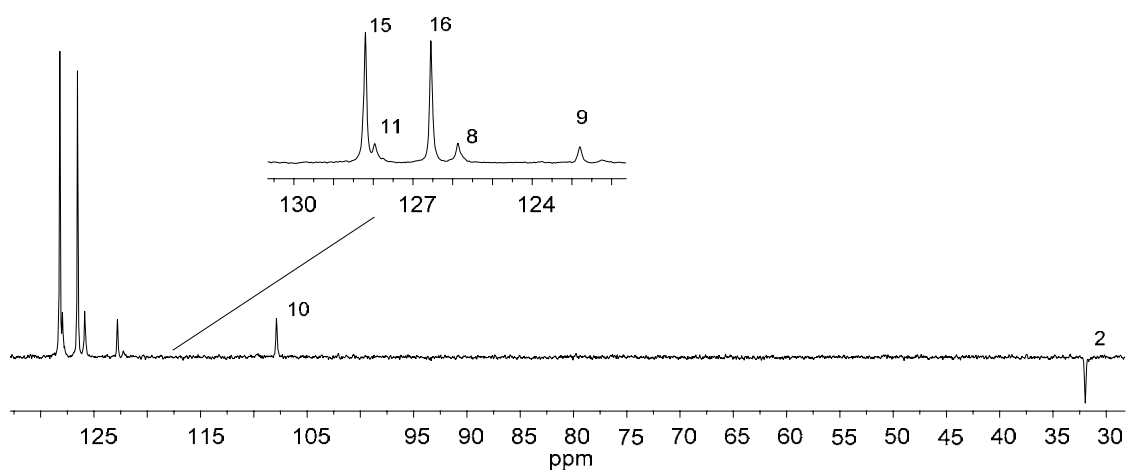


Figura 72. Espectro de RMN ^{13}C DEPT del polímero 3 G.

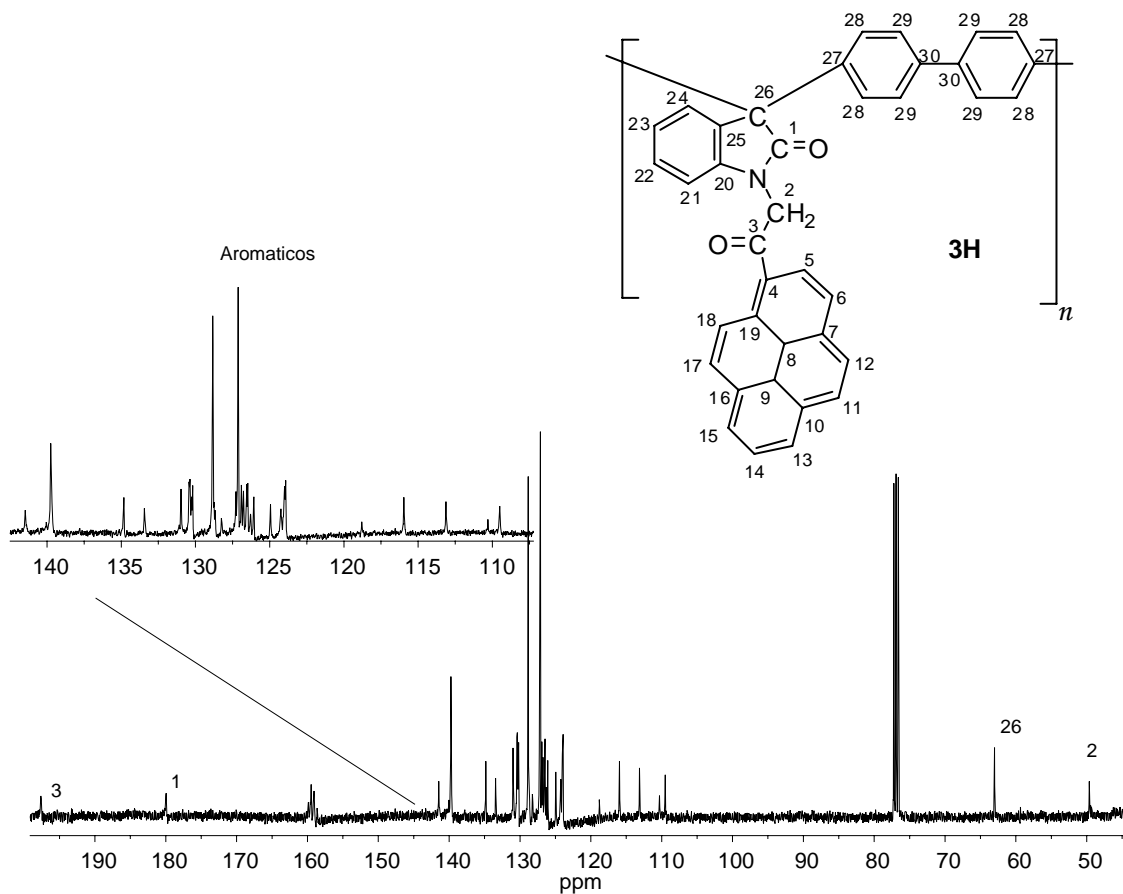


Figura 73. Espectro de RMN ¹³C del polímero 3 H.

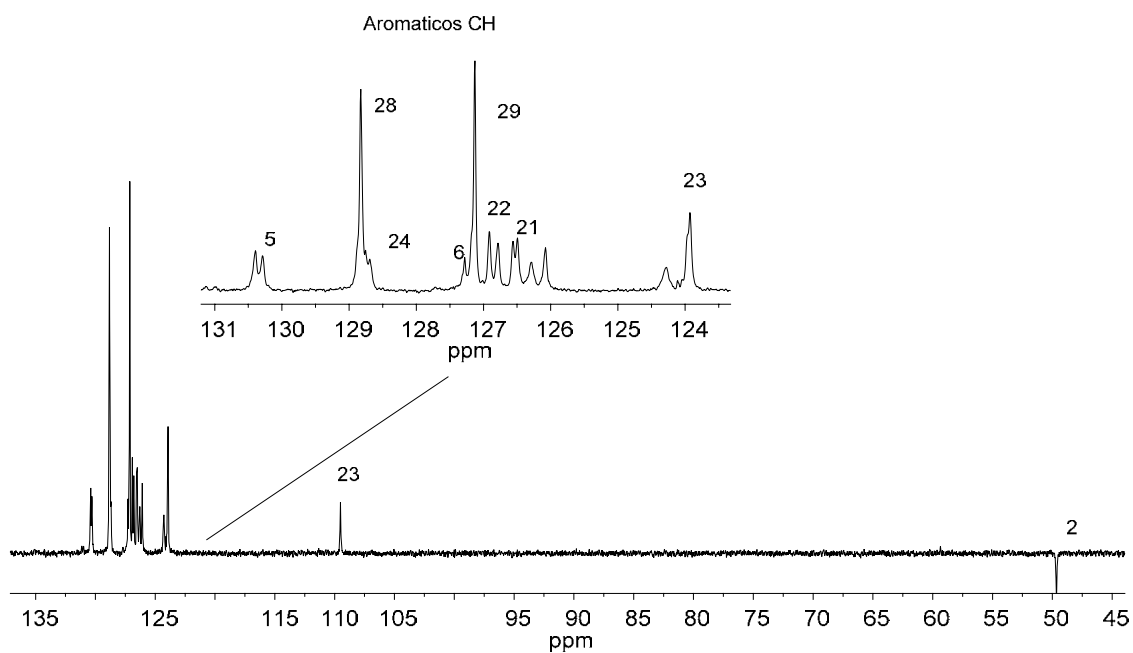


Figura 74. Espectro de RMN ¹³C DEPT del polímero 3 H.

