



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**POLÍMEROS AROMÁTICOS FUNCIONALES Y SU
MODIFICACIÓN QUÍMICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

ANTONIO GERMÁN REYES GARCÍA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MENDOZA PÉREZ JACINTO EDUARDO

VOCAL: ZELADA GUILLÉN GUSTAVO ADOLFO

SECRETARIO: ZOLOTUKHIN MIKHAIL

1er. SUPLENTE: GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS

2° SUPLENTE: MÉNDEZ STIVALET JOSÉ MANUEL

EL PROYECTO SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO E-009 DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA, C.P. 04510, DEL. COYOACÁN, MÉXICO, CDMX.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Mikhail Zolotukhin

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Enoc Cetina Mancilla

SUSTENTANTE:

Antonio Germán Reyes García

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de formar parte de la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme realizar este proyecto de licenciatura dentro de sus instalaciones brindándome herramientas y conocimiento para lograr su culminación, por permitirme crecer en todos los ámbitos y sobre todo por ser mi segundo hogar.

Al Dr. Mikhail Zolotukin por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, por su conocimiento, consejos, paciencia y confianza.

A los miembros del jurado, por sus observaciones y correcciones para que este trabajo de investigación fuera de calidad.

Al Dr. Enoc Cetina Mancilla, por su asesoría técnica, paciencia, apoyo, trabajo de laboratorio, amistad y sobre todo por el tiempo invertido en este trabajo de investigación.

A la Dra. María Ortencia González Díaz, por los análisis de permeación y separación de gases.

Al Q. I. Gerardo Cedillo por la adquisición de los análisis de Resonancia Magnética Nuclear.

A la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales, por los análisis de caracterización térmica.

A mis compañeros del laboratorio L-009, Christopher, Manuel, Rosaura, por compartir su conocimiento, ayuda y sobre todo por su amistad.

A mis padres Leticia y Germán, por las herramientas brindadas a lo largo de la vida, esta meta también es de ustedes, gracias por todo.

A mis hermanos Lizeth y Christian, por todo el apoyo y siempre creer en mí.

A mi sobrino Santiago, gracias por los momentos de risas y diversión.

A Blandina, Luis David, Thalía y Tomás, por el apoyo y ser mi segunda familia.

A Axel, Samanta, Alejandro, Fernanda, Janeth, Karen, Juan Manuel, Diego, Carlos, Uriel, Elizabeth, Julián, Jonathan y Dante, gracias por formar parte de este proceso, por el apoyo emocional y sobre todo por su amistad a lo largo de todos estos años.

A mis amigos de la Universidad, Jesica, Alondra, Anaid, Itzel, Rafael, Jade, Grace, Octavio, Jair, Pablo, Lupita, Diana, Adrián y Guillén. Gracias por la ayuda, el apoyo y por todos los momentos vividos a lo largo de la carrera.

Resumen

En las últimas décadas, la síntesis y modificación de polímeros ha recibido atención que va en incremento de parte de la comunidad académica y la industria. Para distintas aplicaciones se necesitan polímeros con alta estabilidad química y térmica, y alta temperatura de transición vítrea.

Recientemente, en el Instituto de Investigaciones en Materiales, de la UNAM, un nuevo método de síntesis polimérica (llamado Polihidroalquilación No Estequiométrica Catalizada por Superácidos) ha sido desarrollado. Este método ha permitido la formación de una variedad amplia de nuevos polímeros que tienen como características, altos pesos moleculares, solubilidad, formación de películas flexibles, alta temperatura de transición vítrea (T_g) y alta temperatura de descomposición (T_d). Uno de estos polímeros, el -poli(oxindolilidenbifenileno)-, es obtenido a partir de una policondensación simple de isatina con bifenilo. Este polímero ofrece una combinación de propiedades atractivas para la aplicación en tecnología de membranas de separación de gases y líquidos. Además, la presencia de grupos oxindol en la cadena principal, abre una amplia gama de posibilidades para realizar modificación química y ajustar las propiedades del polímero para aplicaciones específicas.

La finalidad de este proyecto fue buscar condiciones de reacción favorables para obtener el poli(oxindolilidenbifenileno) con un alto peso molecular y capaz de formar películas flexibles. Posterior a su caracterización estructural, se realizaron una serie de reacciones de modificación con compuestos bromometilalquilos. Las reacciones fueron realizadas a temperatura ambiente, en NMP y con presencia de carbonato de potasio o hidróxido de sodio. Los polímeros resultantes fueron purificados, caracterizados con espectroscopias de IR y RMN, medidas de viscosidad inherente, y evaluados como membranas de separación de gases, utilizando los gases puros H_2 , He, O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 .

El análisis de los datos obtenidos, utilizando el límite de Robeson 2008, permitió establecer que, en comparación con varios polímeros comerciales, los polímeros obtenidos post-modificación presentaron mejores combinaciones de sus valores de permeabilidad y selectividad.

Abstract

Polymer synthesis and modification have received ever increasing attention from academic community and industry over the last few decades. For many applications, polymers with high thermo and chemostability, and high glass transition temperature are needed. Recently in UNAM, in the Institute of Materials Research (IIM) a new method of polymer synthesis (called Non Stoichiometric Superacid Catalyzed Polyhydroxyalkylation) was developed. This method has allowed for the variety of new polymers possessing high molecular weight, solubility, film formation, high glass transition temperature (T_g) and decomposition temperature (T_d) to be obtained.

One of these polymers -poly(oxindolylydenebiphenylene)- is obtained by simple polycondensation of isatin with biphenyl. This polymer offers attractive combination of properties for the application in membrane-based technologies, such as gas and liquid separation. Besides, the presence of oxindol groups opens up large possibilities for chemical modification of the polymer to adjust the polymer properties for specific applications.

To this end, synthesis of poly(oxindolylydene)biphenylene was optimized to obtain high molecular weight, film-forming polymer. After structural and physicochemical characterization the polymer was reacted with the set of bromomethylalkyles. The reactions of post-synthesis modification were carried out at room temperature, in NMP, in the presence of potassium carbonate or sodium hydroxide. The polymers thus modified were purified and thoroughly characterized by IR, NMR spectroscopy and viscosity measurements and tested in a system for gas separations, including H_2 , He, O_2 , N_2 , CH_4 , N_2 and CO_2 pure gases.

Analysis of the separation data using 2008 Robeson's plots has shown that modified polymers possess better permeation/separation parameters in comparison with the parameters for commercial polymer membranes.

Contenido

Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1. Polímeros	1
1.1.1. Polímeros naturales	2
1.1.2. Polímeros sintéticos	3
1.1.3. Polímeros orgánicos e inorgánicos	4
1.2. Copolímeros	5
1.3. Polímeros lineales, ramificados, dendrímeros y entrecruzamiento	7
1.4. Reacciones de polimerización; Reacciones de adición y policondensación	8
1.5. Reacción de hidroxialquilación	10
1.6. Reacción de polihidroxialquilación	11
1.7. Efecto no estequiométrico	13
1.8. Modificación polimérica	15
1.9. Aplicación de polímeros: Membranas	18
Capítulo 2. Objetivos	20
2.1. Objetivos particulares	20
2.2 Hipótesis	22
Capítulo 3. Procedimiento experimental	24
3.1. Reactivos, catalizadores y disolventes	24
3.2. Recristalización de isatina	27
3.3. Destilación de disolventes	27
3.4. Síntesis de polímero 1	27

3.5. Modificación química del polímero 1	28
3.5.1. Modificación polimérica 1a	28
3.5.2. Modificación polimérica 1b	29
3.5.3. Modificación polimérica 1c	29
3.5.4. Modificación polimérica 1d	30
3.5.5. Modificación polimérica 1e	30
3.5.6. Modificación polimérica 1f	31
3.5.7. Modificación polimérica 2a	31
3.6. Técnicas de caracterización de polímeros	32
3.6.1. Pruebas de solubilidad	32
3.6.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT)	32
3.6.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F (RMN)	33
3.6.4. Viscosidad inherente	33
3.6.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	33
3.6.6. Formación de películas poliméricas	34
3.6.7. Medida de permeación de gases puros	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	35
4.1. Reacción de polihidroxiálquilación entre isatina y bifenilo.	
Síntesis de polímero 1	35
4.2. Modificación química de polímero 1	42
4.2.1. Modificación polimérica 1a	44
4.2.2. Modificación polimérica 1b	51
4.2.3. Modificación polimérica 1c	56
4.2.4. Modificación polimérica 1d	60
4.2.5. Modificación polimérica 1e	64
4.2.6. Modificación polimérica 1f	69
4.2.7. Modificación polimérica 2a	74

4.3 Propiedades y aplicaciones de los polímeros sintetizados	77
4.3.1 Pruebas de solubilidad	79
4.3.2 Propiedades térmicas de los polímeros modificados	80
4.3.3 Propiedades de transporte	81
Capítulo 5. Conclusiones	86
Capítulo 6. Bibliografía.	87
Anexos	90

Índice de abreviaturas y acrónimos

DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMT	Dimetiltereftalato
FFV	Fracción de Volumen Libre
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
IR-FT	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
MM	Masa Molar
MSA	Ácido metanosulfónico
M_w	Masa Molar Promedio en Peso
NMP	N-metilpirrolidona
PET	Tereftalato de polietileno
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TA	Ácido tereftálico
TFSA	Ácido trifluorometanosulfónico
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
T_d	Temperatura de Descomposición
T_m	Temperatura de Fusión de Cristales
T_g	Temperatura de Transición Vítreas
η_{inh}	Viscosidad Inherente

Capítulo 1. Antecedentes INDICE

1.1. Polímeros

Se le conoce como polímero o macromolécula a un material formado a partir de la unión de unidades simples llamadas monómeros. Las reacciones que se llevan a cabo para enlazar a los monómeros se les conocen como reacciones de polimerización. Al estar enlazadas varias unidades monoméricas se necesita conocer el número de éstas, el cual es conocido como grado de polimerización. El grado de polimerización es dado por la proporción del peso molecular del polímero y la masa molecular del monómero [1].

Los polímeros dentro de la química son un gran campo de estudio debido a que estamos rodeados de estos. Utilizamos los polímeros para vestir, comer y están presentes prácticamente en todos los artículos que usamos en nuestro día a día. Los hay naturales y sintéticos [2].

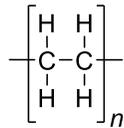


Figura 1. Estructura química del polietileno.

El polietileno (Fig. 1) surge a partir de la polimerización del etileno. Fue descubierto durante el periodo de la segunda guerra mundial. Surgió a partir de un experimento fallido en la empresa Imperial Chemical Industries (ICI por sus siglas en inglés). A pesar del ceso a los experimentos con este polímero, éste fue usado en radares del ejercito inglés.

Es el polímero comercial más producido en el mundo. Debido al gran estudio alrededor de este polímero se han producido distintos métodos de síntesis y una gran familia de polietilenos con distintas propiedades y usos específicos. Es utilizado debido a su fuerza, flexibilidad, resistencia al impacto y su comportamiento de flujo al estar fundido. Es resistente al agua y a otros disolventes incluso a altas temperaturas, además de ser un buen aislante térmico. Actualmente gran parte de la producción de polietileno es destinado para la aplicación en películas para empaques, a partir de extrusión-soplado, y para su uso doméstico en forma de artículos para almacenaje.

Además, es utilizado en agricultura para producir invernaderos y en construcción para barreras de protección y prevención de humedad. Esto por mencionar una pequeña parte del campo en el que se emplea este polímero [3].

1.1.1. Polímeros naturales INDICE

Un polímero natural es aquel material resultante de un proceso biológico. Se producen dentro de las células de plantas y animales, y generalmente son sintetizados a partir de reacciones de condensación las cuales son catalizadas por enzimas. La polimerización es muy específica en términos de los monómeros empleados debido a la distribución de estos en la cadena y la estereoquímica de los átomos en la cadena [1].

Las reacciones proceden rápidamente y en ambientes a temperatura ambiente. A comparación de los polímeros sintéticos, la gran mayoría de los polímeros naturales son monodispersos, es decir, todas las cadenas poliméricas tienen la misma longitud. Proteínas, polisacáridos, ARN y ADN son formas naturales de polímero encontrados en sistemas biológicos. Algunos polímeros presentes en el cuerpo humano son piel y pelo. En otros sistemas biológicos se presentan como lana, seda, miel, caucho, celulosa (Fig. 2), entre otros.

La celulosa es un polisacárido formado a partir de la deshidratación de la glucosa (Fig. 2), es considerado el material sólido más abundante dentro de las plantas, además de ser el material orgánico más abundante en la tierra [4].

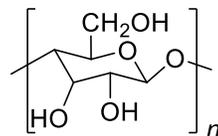


Figura 2. Estructura química de la celulosa.

La celulosa está compuesta por aproximadamente 3,500 unidades de glucosa unidas en los carbonos 1 y 4, y todos con enlaces glucosídicos β , dando como resultado un polímero lineal, lo que le otorga rigidez a la estructura.

Las cadenas de celulosa forman puentes de hidrógeno con otras cadenas de celulosa, formando una red cristalina que es insoluble en agua. La celulosa es el componente principal de la pared celular en las plantas. Aproximadamente el 50% de la madera está compuesta por celulosa, mientras que plantas productoras de fibras como el yute y el cáñamo están compuestas entre un 65% y un 80% de celulosa [3].

A pesar de que en la naturaleza existen distintos polímeros para cumplir con funciones específicas, es poco común encontrar alguno que sea fácilmente moldeable y que pueda ser utilizado para realizar una nueva tarea.

1.1.2. Polímeros sintéticos INDICE

Los polímeros sintéticos son materiales derivados de procesos que toman lugar en un laboratorio. Son producto de una reacción química. Están pensados para realizar tareas específicas y para remplazar algunas tareas realizadas por los polímeros naturales.

Adicionalmente, existen polímeros con propiedades únicas, es decir, ningún otro material puede arrojar sus propiedades dando como resultado nuevas tecnologías y áreas de estudio como las computadoras, fibras ópticas, órganos artificiales, partes automotrices, etcétera.

Estos polímeros sintéticos tienen un amplio rango de composición, diferentes propiedades físicas y mecánicas, resistencia química y un costo diferente a los polímeros naturales.

Los polímeros sintéticos más comunes son el PVC, PET, nylon, acrílico, teflón y polietileno; son empleados para la elaboración de objetos usados en el día a día.

Los teléfonos celulares, botellas de agua, computadoras, entre muchos otros artefactos contienen piezas hechas de polímeros.

El PET es uno de los polímeros comerciales más importantes en la actualidad. Tiene dos tipos de síntesis, uno basado en el dimetil tereftalato (DMT) y otro utilizando ácido tereftálico (TA). El PET tiene buena resistencia mecánica, rigidez y alta resistencia a la fatiga. De igual manera, tiene alta resistencia química, hidrolítica y a otros disolventes.

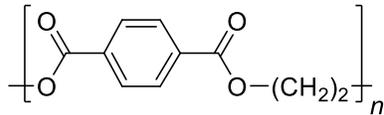


Figura 3. Estructura de PET (tereftalato de polietileno).

Es capaz de formar fibras, las cuales son utilizadas para formar materiales compuestos empleados en el sector textil. La mayoría del PET es utilizado para formar empaques, a partir de moldeado por soplado, para contener bebidas y alimentos.

Se emplea en forma de películas fotográficas, magnéticas y para rayos X. Puede ser un sustituto del acero, aluminio, y otros metales en la creación de moldes para dispositivos eléctricos, electrónicos y en partes automotrices [3].

1.1.3. Polímeros orgánicos e inorgánicos INDICE

Los polímeros también pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los polímeros orgánicos son aquellos en los que sus cadenas principales están formadas, en su mayoría, por átomos de carbono unidos entre sí. Ejemplos de polímeros orgánicos son el polietileno y el poliéster.

Los polímeros inorgánicos son polímeros que no contienen grupos orgánicos. Estos pueden ser empleados como sustitutos de algunas fibras orgánicas, elastómeros y plásticos en los cuales se requiere alta resistencia a la temperatura [3].

Un ejemplo son los polisiloxanos. Los polisiloxanos o siliconas poseen una gran combinación de propiedades que los hacen objetos de interés. Son estables a altas temperaturas, a la oxidación y a ambientes biológicos y químicos. También poseen bajas temperaturas de flexibilidad, resistencia eléctrica y son repelentes al agua.

Son utilizados en resinas, fluidos hidráulicos, repelente de agua en textiles, surfactantes, lubricantes, barnices, pinturas, adhesivos, cableado, válvulas para corazón, partes prostéticas, lentes de contacto, por mencionar algunas de sus aplicaciones [3-8].

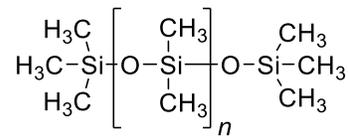


Figura 4. Estructura de polidimetilsiloxano.

Una gran variedad de minerales y los vidrios son considerados polímeros, ya que estos, en su mayoría son moléculas de sílice $[(\text{SiO}_2)_n]$ enlazadas. Otras moléculas usadas en los vidrios son borosilicatos y aluminosilicatos.

1.2. Copolímeros INDICE

Un homopolímero es aquel polímero que su estructura se compone únicamente de un tipo de monómero. El PET es un ejemplo de homopolímero.

Se conoce como copolímero a un polímero derivado de más de una especie diferente de monómero. Es decir, es aquella cadena que contiene dos o más tipos distintos de unidades repetitivas. Las reacciones a partir de las cuales se sintetiza un copolímero se llaman reacciones de copolimerización.

Existen diferentes tipos de copolímeros, estos se caracterizan por tener un arreglo específico de monómeros en la cadena polimérica.

En los siguientes ejemplos A y B son unidades repetitivas, ambas unidades son distintas.

Aquel copolímero que no tiene un arreglo definido en las unidades repetitivas se conoce como copolímero aleatorio, también son un tipo de copolímero estadístico, este término incluye a todos los copolímeros que tienen una distribución monomérica que siguen diferentes leyes estadísticas, dependiendo del método de síntesis.

-ABBAABAABBBAABABABABBA-

Cuando dos monómeros distintos son alternados de forma regular a lo largo de la cadena polimérica, se le llama polímero alterno.

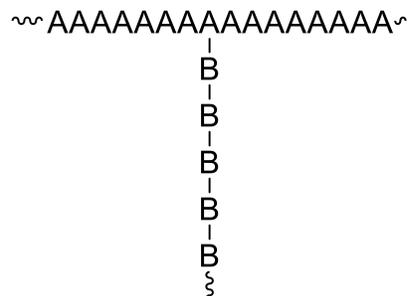
-ABABABABABABABABABAB-

Un copolímero en bloque es un polímero lineal con una o más secuencias largas no interrumpidas de monómeros a lo largo de la cadena. Los diferentes tipos de copolímeros en bloque se distinguen por el número de bloques presentes en la molécula.



$A_m B_p$	$A_m B_p A_m$	$A_m B_p A_m B_p$	$(A_m B_p)_n$
Dibloque	Tribloque	Tetrabloque	Multibloque

Un polímero de injerto es un polímero ramificado con una cadena de un solo tipo de monómero que está enlazada a una o más cadenas secundarias de otro tipo de polímero.



La síntesis de copolímero nos da la habilidad de alterar las propiedades de un homopolímero a partir de la introducción de una segunda unidad repetitiva. Se tiene la posibilidad de combinar las propiedades deseables de dos homopolímeros en un solo copolímero.

La copolimerización se utiliza para alterar propiedades como la flexibilidad, cristalinidad (T_m) y temperatura de transición vítrea (T_g). También se utiliza para alterar la magnitud y dirección de las propiedades dependiendo del tipo de copolimerización que se presente [4].

1.3. Polímeros lineales, ramificados, dendrímeros y entrecruzamiento INDICE

Los polímeros pueden ser clasificados como lineales, ramificados o entrecruzados, esto depende de su estructura (Fig.5).

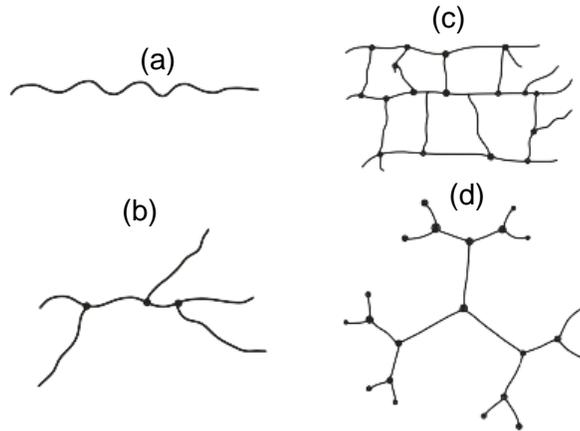


Figura 5. Representación de polímeros: (a) lineal, (b) ramificado (c) entrecruzado y (d) dendrímero.

Los polímeros lineales son aquellos en los que los monómeros están unidos en una distancia continua hasta formar una cadena y se puede asumir que tiene un inicio y un final.

Bajo ciertas condiciones de reacción y empleando ciertos monómeros los polímeros pueden ser diferentes a los lineales.

Un polímero ramificado es aquel que presenta cadenas poliméricas adicionales derivadas de la estructura principal del polímero, es decir tiene más de dos terminaciones de la molécula. Estas ramificaciones se pueden generar de diferentes maneras, una de ellas sería introducir en la reacción de polimerización un monómero que pueda fungir como “rama”.

Por ejemplo, un monómero trifuncional, el cual podría producir una molécula lineal por la reacción de dos de sus grupos funcionales, y su tercer grupo podría reaccionar de modo que, si la cadena resultante continuara creciendo, se habría introducido una “rama” en la cadena original. La diferencia entre las formas y longitudes de las ramas en la cadena polimérica tienen un efecto importante sobre las propiedades del polímero [5].

Un dendrímero o “molécula tipo árbol” es una clase de polímero ramificado. Sus estructuras son completamente regulares, con pesos moleculares bien definidos, y son elaboradas por la condensación sucesiva y ordenada de monómeros ramificados [5].

Si la cantidad de enramado (*branching*) es muy extensa, de modo tal, que el polímero se vuelve una red gigante tridimensional, se dice que el polímero está entrecruzado.

En este caso, las fuerzas que le dan cohesividad a las cadenas poliméricas son enlaces covalentes y no fuerzas intermoleculares [5]. Una característica fundamental de un polímero entrecruzado es la pérdida de solubilidad.

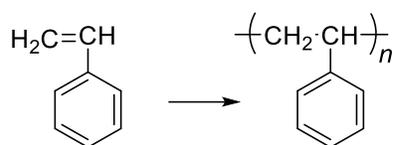
1.4. Reacciones de polimerización; Reacciones de adición y policondensación INDICE

Para la síntesis de polímeros se conocen dos rutas básicas, la reacción de adición y la reacción de policondensación.

En la reacción de adición los monómeros se agregan sucesivamente a la cadena, generalmente se forman a partir de una molécula que contiene un enlace doble carbono-carbono y no se forman productos secundarios en la reacción por lo tanto el peso molecular del monómero y la unidad repetitiva es el mismo.

En este caso se necesita un iniciador para producir especies con un centro reactivo, este puede ser un radical libre, un catión o un anión.

El poliestireno es un polímero comercial, para su síntesis se utiliza estireno, disolvente (generalmente etilbenceno) y un iniciador, a altas temperaturas (Esquema 1). El activador, generalmente un peróxido, forma radicales libres. Posteriormente estos radicales actúan en la estructura de estireno formando también un radical libre y dando inicio a la reacción de polimerización.



Esquema 1. Reacción de polimerización de estireno para formar poliestireno.

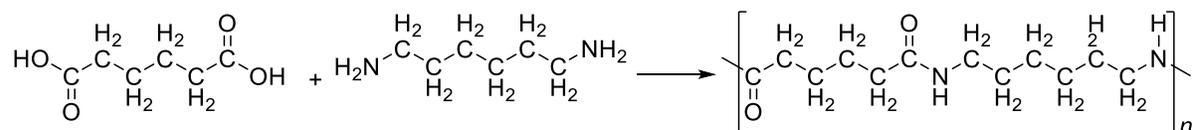
Este polímero es utilizado en la industria debido a su rigidez, a sus propiedades ópticas, resistencia a bases y ácidos en medio acuoso, y a sus propiedades como aislante eléctrico.

Aunque tiene algunas limitaciones porque es atacado por disolventes de hidrocarburos, tiene poca resistencia a las condiciones climatológicas y poca resistencia debida al impacto.

La reacción de policondensación procede a partir de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros. El tamaño del polímero aumenta de manera lenta, es decir, va de un monómero a un dímero, de un dímero a un trímero y así sucesivamente hasta formarse una gran cadena.

En la mayoría de los casos una o dos moléculas pequeñas son eliminadas por cada enlace formado, en este caso el peso del monómero y de la unidad repetitiva son distintos. Las unidades terminales de los polímeros son distintas a las unidades que están enlazadas por ambos lados a unidades repetitivas y esto puede intervenir en las propiedades del polímero [2].

La reacción entre el ácido adípico y la hexametildiamina da como resultado el nylon 6-6 o poli(hexametileno adipamida) (Esquema 2) [10].



Esquema 2. Reacción de polimerización entre ácido adípico y hexametildiamina para la formación de nylon.

El nylon tiene alta resistencia mecánica, bajo coeficiente de fricción, flexibilidad, rigidez, resistencia a la abrasión, puede ser pigmentado, resistencia a disolventes, aceites, bases, hongos y fluidos corporales. Debido a sus propiedades, este polímero es empleado en forma de fibras para su uso en la industria textil [3].

Debido al incremento en la demanda de materiales poliméricos, se generó la necesidad de encontrar nuevas rutas y métodos de síntesis para los polímeros ya existentes, además de la creación de nuevos materiales que no son posibles de sintetizar a partir de los métodos tradicionales de polimerización.

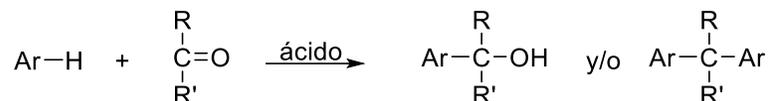
1.5. Reacción de hidroxialquilación INDICE

Una de las reacciones en síntesis orgánica que nos permite introducir un grupo alquilo a un anillo aromático es la reacción de Friedel-Crafts, en la cual se utiliza AlCl_3 como catalizador [11].

Se puede decir que la reacción de hidroxialquilación es del tipo Friedel-Crafts, la cual es una reacción de sustitución electrofílica aromática, y emplea ácidos próticos o ácidos de Lewis como catalizador.

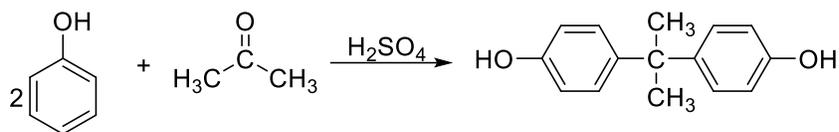
En la hidroxialquilación, la especie alquilada genera un carbocatión. Posteriormente, dependiendo de las condiciones empleadas, se genera un alcohol como primer paso y en un segundo paso se puede generar un compuesto diarilado (Esquema 3).

También puede obtenerse una mezcla entre el compuesto diarilado y el carbinol. Esta reacción se ve limitada al uso de compuestos aromáticos activados los cuales fungen como especies nucleofílicas. Al presentarse una especie no activada como el benceno, la reacción no se lleva a cabo [12].



Esquema 3. Reacción general de hidroxialquilación.

Esta reacción ha dado paso a la síntesis de muchos compuestos sintetizados en la industria. Uno de estos es el Bisfenol A (Esquema 4). Este es sintetizado a partir de fenol y acetona utilizando ácido sulfúrico como catalizador. El bisfenol A se utiliza como precursor para la síntesis de polímeros [2].



Esquema 4. Reacción de hidroxialquilación para la síntesis de bisfenol A.

Debido a los estudios realizados por G. Olah sobre la formación superelectrófilos y el uso de superácidos para la generación de especies altamente reactivas, se abrieron nuevas oportunidades de estudio en la química sintética, incluida la hidroxialquilación [13].

En los estudios de Olah se destaca el uso del ácido trifluorometanosulfónico, el cual es un superácido con la capacidad de generar especies superelectrófilas de manera eficiente, arrojando compuestos con altos rendimientos y alta selectividad en casos diversos [14].

1.6. Reacción de polihidroxialquilación ÍNDICE

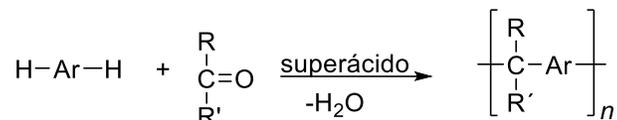
Existen varias reacciones de acoplamiento directo de enlaces C-C para la generación de polímeros que resultan ser eficientes, como la reacción de Heck [15].

Estas reacciones, dentro de su ruta de síntesis, tienen una serie de limitantes (que pueden resultar costosas para algunos procesos) como la adición de catalizadores metálicos, la necesidad de emplear monómeros altamente puros, y la generación de productos no deseados al término del proceso de síntesis.

La reacción de hidroxialquilación es una reacción que permite el acoplamiento carbono-carbono directo, aunado a esto, con los estudios de Olah sobre la activación superelectrofilica, es posible la reacción de diversos compuestos aromáticos no activados[16].

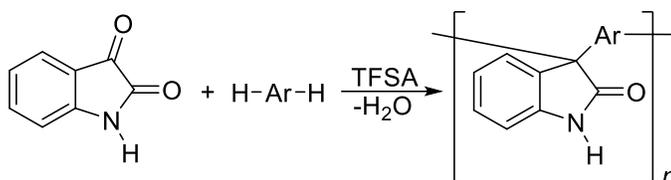
En estudios recientes en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se lograron sintetizar nuevos polímeros utilizando la reacción de polihidroalquilación catalizada con superácidos (Esquema 5).

Se obtuvieron polímeros tipo poliarilenoindoles haciendo reaccionar isatina con hidrocarburos aromáticos. Esto resultó en un innovador método de síntesis abriendo un nuevo campo de estudio dentro de la síntesis de polímeros.



Esquema 5. Reacción general de la polihidroalquilación.

La isatina es una especie heterocíclica, la cual en presencia de ácido trifluorometanosulfónico es doblemente protonada resultando un superelectrófilo, el cual puede reaccionar con compuestos aromáticos para dar especies 3,3-diariloxindoles (Esquema 6), con sustitución selectiva en la posición *para* [17]. La isatina no es la única especie capaz de formar polímeros, también lo son varias cetonas y aldehídos que contienen grupos electroattractores cercanos al grupo carbonilo que participa en la sustitución electrofílica [18].



Esquema 6. Reacción general de polihidroalquilación de isatina con compuestos aromáticos y TFSA como catalizador.

Esta reacción dio como resultado un nuevo método de síntesis polimérica con condiciones no estequiométricas, temperatura ambiente y polímeros de alto peso molecular.

Este método no solo se utiliza para polímeros lineales, también se ha utilizado para generar polímeros hiperramificados [19].

La catálisis superácida muestra una enorme dependencia en la pureza del ácido, debido a que éste ocasiona un aumento rápido en el peso molecular del polímero causado por la rápida formación de intermediarios superelectrófilos [20]. Por lo tanto, se recomienda tener un medio ácido fuerte, es decir, el uso de un superácido con la mayor pureza posible.

Otro factor que influye en este tipo de reacciones es el carácter electrofílico del compuesto carbonílico. Un superelectrófilo es más reactivo si se presentan grupos sustituyentes electroattractores. En presencia de un superácido, un grupo electrófilo con un sustituyente electroattractor genera de manera más fácil un superelectrófilo, de este modo se favorece la sustitución electrofílica con compuestos aromáticos [21].

La nucleofilidad de los compuestos aromáticos empleados también influye en la polihidroalquilación ya que, si se incrementa el carácter nucleofílico de los grupos aromáticos empleando sustituyentes electrodonadores, se puede hacer uso de grupos electrófilos menos reactivos para la síntesis.

Al usarse compuestos aromáticos con grupos electroattractores el carácter nucleofílico disminuirá, ocasionando una disminución en el rendimiento de la reacción, es decir, ocurre una menor conversión de reactivos a productos [22].

1.7. Efecto no estequiométrico INDICE

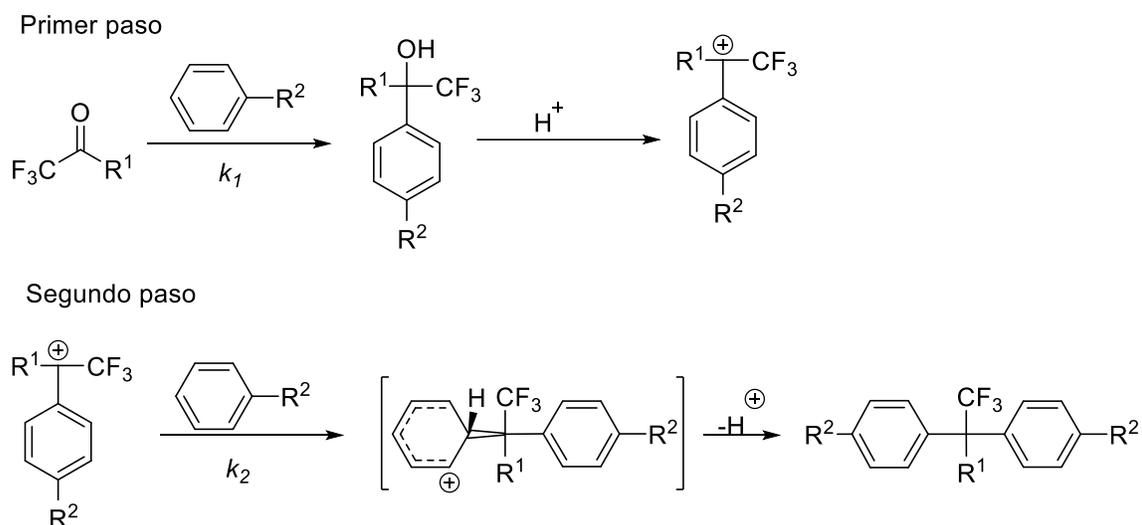
La teoría clásica de policondensación menciona que existe una igualdad en la reactividad de los grupos funcionales del monómero, en todas las etapas de la reacción de polimerización, sin considerar el tamaño de la molécula a la cual se enlazaría. Sin embargo, la primera velocidad de reacción de un monómero bifuncional es más rápida que la segunda velocidad, en la mayoría de los casos.

También menciona la necesidad del balance estequiométrico que deben tener los monómeros, es decir, para tener un polímero lineal de alta masa molecular los monómeros deben estar en cantidades estequiométricas iguales [2].

No obstante, en la polihidroalquilación catalizada por superácidos se ha observado la formación de polímeros de alta masa molecular mediante policondensación con un desbalance estequiométrico [23].

En este tipo de reacciones se observó que el grado de polimerización aumenta a partir de un desbalance estequiométrico, puesto que la primera condensación del monómero bifuncional aumenta la velocidad de la segunda condensación del grupo funcional restante. La relación entre las velocidades de reacción en las etapas de polimerización depende, principalmente, de tres factores: la primera energía de protonación del grupo carbonílico, el carácter electrofílico del componente carbonílico y el carácter nucleofílico del componente aromático.

Un componente aromático con un carácter nucleofílico bajo, disminuye la primera velocidad de reacción y como consecuencia también disminuye la segunda velocidad debido a la desestabilización del carbocatión, el cual es el reactivo intermediario del segundo paso de la reacción (Esquema 7). El incremento en la acidez del medio, en principio, aumenta la primera velocidad de reacción afectando la energía de protonación. Existe la posibilidad de ajustar la relación entre las velocidades de reacción modificando las condiciones de reacción o la estructura del monómero que será utilizado.



Esquema 7. Esquema del mecanismo de reacción entre compuestos carbonílicos y grupos aromáticos.

Para observar el efecto no estequiométrico se requiere que la reacción de policondensación suceda en dos pasos, y que el primer paso de la reacción de como resultado el aumento de velocidad en el segundo paso de reacción.

Para este caso, en una reacción del tipo $A_2 + B_2$ el grupo terminal (A) de un monómero (AB-B) está activado en comparación con los grupos (A) del monómero (A_2), esto hace que la reacción sea favorable entre el monómero (AB-B) y el monómero (B_2), por lo tanto, las cadenas reactivas que contienen dos grupos terminales (B) prevalecen en el medio de reacción [24, 25].

El efecto no estequiométrico es empleado para obtener polímeros de alto peso molecular en un intervalo de tiempo corto usando monómeros de baja reactividad.

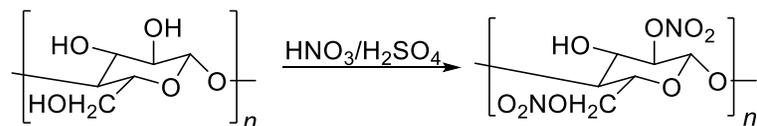
La polihidroalquilación catalizada por superácidos es un método de síntesis alternativo que permite obtener polímeros en condiciones no estequiométricas, con altos pesos moleculares y condiciones atractivas durante su proceso.

Gracias a estas cualidades, la polihidroalquilación abre un campo de investigación dentro de la rama de los polímeros.

1.8. Modificación polimérica ÍNDICE

La modificación polimérica es una de las rutas empleadas para la obtención de compuestos de alto peso molecular.

A diferencia de la polimerización y la policondensación, las cuales se basan en la conversión de monómeros a polímeros, la modificación polimérica es un proceso basado en el cambio sobre la estructura del polímero. La modificación polimérica es un proceso mediante el cual un polímero inicial es sometido a un cambio físico o químico, y como resultado se obtiene un nuevo polímero con una estructura química diferente [26].



Esquema 8. Reacción de síntesis de nitrocelulosa a partir de celulosa y ácido nítrico.

La primera modificación química registrada fue realizada en 1833 por Braconnot. Él obtuvo nitrocelulosa al tratar celulosa con ácido nítrico [27]. Posteriormente se realizaron reacciones similares con polímeros naturales y subsecuentemente se realizó la modificación de polímeros sintéticos como el poliestireno y el polietileno.

La modificación química polimérica es empleada para mejorar las características de los polímeros iniciales puesto que estos no cumplen con las propiedades requeridas en ciertos procesos previos a su modificación [28].

La modificación química polimérica no sigue una tendencia específica para todas las reacciones. Las reacciones de modificación dependen de distintos factores físicos y químicos como lo son la naturaleza de los reactivos, la presencia de un catalizador, la estructura y el grado de cristalización del polímero a modificar, temperatura, naturaleza de los disolventes empleados, entre otros.

Las reacciones pueden resultar en una mezcla de macromoléculas de distintas estructuras y combinaciones [29].

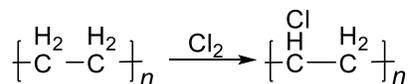
Al realizar reacciones de modificación química debe tomarse en cuenta no solamente la naturaleza química del polímero, también debe tomarse en cuenta el medio de reacción, si es en solución, en una emulsión, en sólido o en un proceso de fundición.

Las propiedades de los polímeros resultantes dependen significativamente en las condiciones utilizadas en la síntesis.

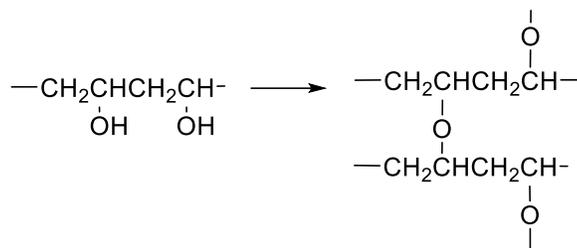
Los procesos realizados para la modificación química están basados en reacciones químicas comunes como procesos de sustitución, degradación, adición, eliminación, intercambio, isomerización, oxidación, etc

Estas reacciones se realizan de acuerdo a la estructura del polímero y los grupos funcionales que pueden ser utilizados para realizar estas modificaciones. Estos procesos se basan en la interacción de un polímero con moléculas de bajo peso molecular o la reacción de un polímero con otro polímero [30].

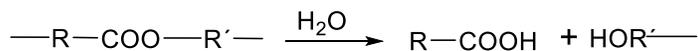
Algunos ejemplos de modificación química son la cloración de polietileno con cloro elemental, la formación de alcohol de polivinilo por hidratación y la hidrólisis de poliéster [26].



(A)



(B)



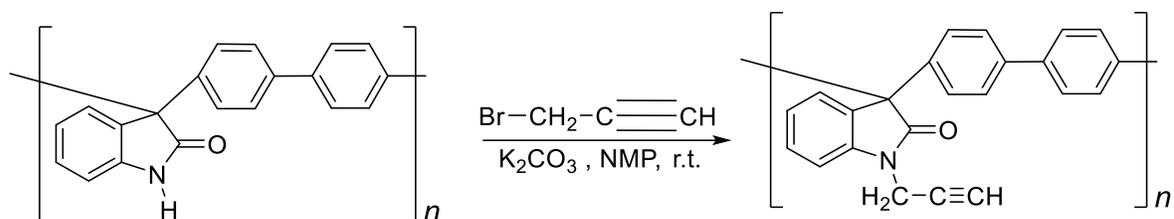
(C)

Esquema 9. A) Cloración de polietileno con cloro elemental B) Formación del alcohol polivinílico. C) Hidratación del poliéster.

Los polímeros tienen la capacidad de ser modificados y de esta manera variar sus propiedades. Todo esto es posible si el método de obtención de polímeros es simple, fuerte y fehaciente.

La síntesis a partir de polihidroalquilación con catalizadores superácidos cumple con estas características, por lo tanto, los polímeros obtenidos a partir de este método tienen características favorables para la modificación química polimérica.

Uno de estos polímeros es el obtenido a partir de isatina y bifenilo. Este polímero ha mostrado capacidad para ser modificado fácilmente en el fragmento oxindol a partir de reacciones de sustitución nucleofílica.



Esquema 10. Reacción de modificación química del poli(oxindolilidenbifenileno) empleando bromuro de propargilo como modificador.

Un ejemplo de la modificación del poli(oxindolilidenbifenileno) es empleando bromuro de propargilo como modificador, NMP como disolvente y carbonato de potasio como base (Esquema 10). A temperatura ambiente, durante 24 h [31]. Este proceso da como resultado una modificación total del polímero.

La modificación de los polímeros sintetizados a partir de polihidroalquilación amplía el campo de estudio y aplicación.

1.9. Aplicación de polímeros: Membranas INDICE

Los polímeros son empleados en distintas áreas. Se utilizan en la microelectrónica, hasta cosas más sencillas como el envoltorio de un regalo. Una de las áreas en la cuales se aplican los polímeros es en la formación de membranas poliméricas para separación y permeación de gases.

Para construir sistemas eficientes para separación y permeación de gases, es necesario tener propiedades específicas, como la alta permeabilidad y selectividad.

Además de esto los polímeros deben cumplir otros requerimientos específicos como:

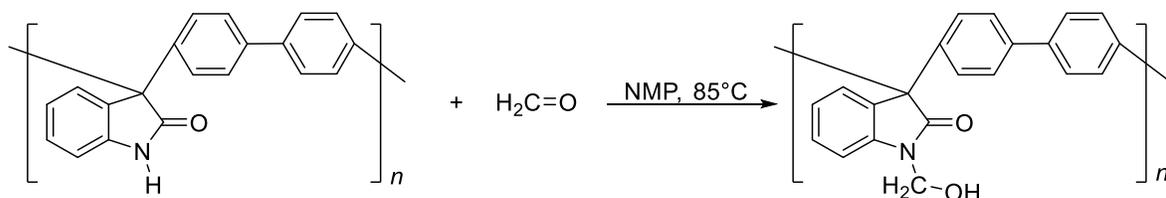
- Alto peso molecular y buenas propiedades mecánicas.
- Solubilidad en disolventes orgánicos para procesar los polímeros y a partir de soluciones poliméricas formar películas delgadas.
- Alta estabilidad térmica y química.

La formación de membranas no porosas fue estudiada por J. K. Mitchell [32], S. Von Wroblewski [33] y T. Graham [34]. Los resultados de su investigación indican que la transferencia de masa a través de películas poliméricas es posible en ausencia de porosidad.

Derivado de su investigación, se establecieron características que presentan estas películas, como el coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad. Que dependen del flujo a través de la membrana, el grosor de la membrana y una presión dada [35].

Las membranas pueden ser utilizadas para la separación de mezclas de gases, de las que destacan la separación de aire, H₂/CH₄, H₂/CO, CO₂/NH₄, CO₂/N₂, entre otras. Estas separaciones de gases involucran la selectividad, la cual está dada por la relación entre los coeficientes de permeación de dos gases A y B [36].

Los polímeros tipo poliarilenoindoles han sido sometidos a pruebas de separación y permeación de gases. Los primeros resultados fueron realizados por Treviño *et al.* a partir del estudio del polioxindolbifenileno modificado con formaldehído para tener grupos CH₂OH en la estructura del polímero [37].



Esquema 11. Reacción de modificación empleando formaldehído como modificador.

Al tener la membrana de este polímero se realizó un tratamiento térmico durante intervalos de tiempo, al realizar esto se observó que el tiempo y la temperatura a la cual fue sometido el polímero determinaba el grado de eliminación del grupo -CH₂OH, así como su selectividad y permeabilidad.

Capítulo 2. Objetivos ÍNDICE

El objetivo principal de este trabajo es realizar la modificación polimérica de polímeros tipo polioxindolarilenos con distintos modificadores, caracterizar los productos obtenidos e investigar su desempeño en sistemas de separación y permeación de gases.

2.1. Objetivos particulares

- Optimizar la síntesis del poli(oxindolilidenbifenileno) utilizando como punto de partida las condiciones previamente reportadas [17].
- Realizar la modificación polimérica a partir de reacciones de sustitución dentro del grupo oxindol, en el enlace N-H, utilizando los siguientes grupos:

Modificadores

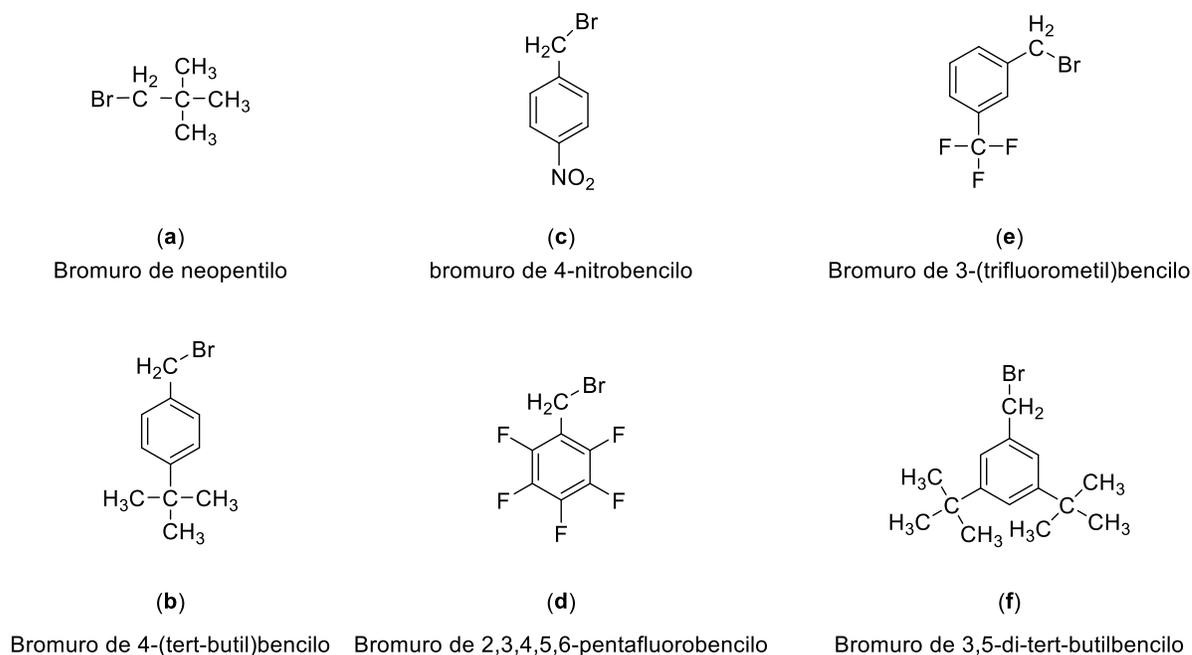


Figura 6. Modificadores seleccionados para la modificación polimérica.

- Realizar las pruebas de caracterización de los polímeros: poli(oxindolilidenbifenileno) (**1**), **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f**, **2a**. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT), Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y pruebas de solubilidad con disolventes orgánicos.
- Realizar la modificación polimérica del polímero **2** con el modificador que arroje mejores resultados con las pruebas realizadas con el polímero **1**.

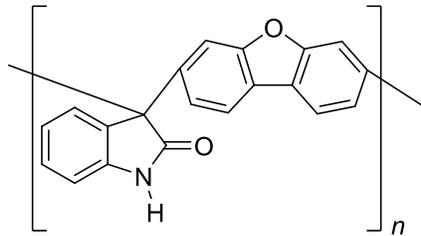


Figura 7. Polímero **2**. Sintetizado a partir de isatina y dibenzofurano.

- Caracterizar las propiedades físicas de los polímeros sintetizados; pruebas de solubilidad, y Análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) para analizar las posibles aplicaciones.
- Formar las películas poliméricas de los polímeros sintetizados, a partir del método de evaporación de disolventes, para estudiar sus propiedades de permeación y separación de gases.
- Comparar los resultados de permeación y separación con la línea de upper-bound de Robeson 2008 [38] y observar si cumplen con la compensación (*trade off*) también descrita por Robeson.
- Establecer una correlación entre la estructura y los valores de permeación y separación de los polímeros.
- Con base en el análisis de los resultados, proponer el o los modificadores que permitirán el diseño de nuevas estructuras de polímeros con valores de permeabilidad y selectividad mejorados.

2.2 Hipótesis

El proyecto propuesto está dirigido a la síntesis del poli(oxindolilidenbifenileno) como polímero base, a partir del cual, se obtendrán polímeros con nuevas estructuras mediante post-modificación química.

Se espera que los modificadores que se incorporarán en la estructura de la cadena principal, permitirán la obtención de polímeros más permeables que el polímero base y con la capacidad de ser empleados como membranas de separación de gases.

Se cuenta con el reporte de la exitosa preparación del polímero base con valores de ultra alto peso molecular ($M_w > 1000,000$ Da) mediante la polihidroalquilación no estequiométrica catalizada por superácidos [45].

El mismo método de síntesis será empleado para la obtención del poli(oxindolilidenbifenileno), por lo que se tiene la certeza de que se obtendrá polímero base de alto peso molecular y con la capacidad de formar películas flexibles, pues las propiedades mecánicas (resistencia y elongación a la rotura) de los materiales poliméricos son extremadamente sensibles al tamaño de las cadenas poliméricas.

Se tiene el antecedente de la fácil modificación química del poli(oxindolilidenbifenileno) vía sustitución nucleofílica con bromoalquilos, tales como el bromuro de alilo y el bromuro de propargilo [31]. Por lo que, al ser bromoalquilos los 6 modificadores seleccionados, para cada modificador se espera encontrar condiciones que permitan la modificación total del polímero base.

Los siguientes hechos apuntan a que el desempeño de los nuevos polímeros obtenidos después de la modificación química, como membranas de separación de gases, serán interesantes y satisfactorios:

(1) Todos los polímeros contarán en la cadena principal con el fragmento oxindol, que funge como sitio de contorsión e interrumpe el empaquetamiento de las cadenas poliméricas.

(2) Los primeros estudios del poli(oxindolilidenbifenileno) como membrana de separación de gases dieron resultados prometedores [42-43].

(3) En la modificación del grupo N-H del fragmento oxindol: la sustitución del hidrógeno por grupos más voluminosos, harían más difícil la rotación de las cadenas poliméricas, impidiendo un mejor empaquetamiento y generando mayor fracción de volumen libre (FFV), lo que podría resultar en mayores valores de permeación.

Finalmente, entre los laboratorios del Doctor Mikhail Zolotukhin (tutor, IIM-UNAM) y de la doctora María Ortencia González-Díaz (colaboración, laboratorio de evaluación de membranas poliméricas CICY-Mérida) se cuenta con la infraestructura que asegura la caracterización y evaluación eficiente de todos los polímeros obtenidos.

Con todo lo anterior, se puede afirmar que el presente trabajo de investigación cuenta con objetivos reales y de un alto valor científico.

Capítulo 3. Procedimiento experimental ÍNDICE

A continuación, se describirán los procedimientos experimentales utilizados para desarrollar el proyecto. Estos procedimientos explican la purificación de monómeros, disolventes, catalizadores y síntesis de polímeros, también el método de modificación polimérica para cada uno de los modificadores empleados, así como técnicas de caracterización y algunas propiedades de los polímeros obtenidos.

Las técnicas de caracterización empleadas incluyen: pruebas de solubilidad, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT), resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{19}F y análisis termogravimétrico (TGA). Las características de los equipos utilizados se encuentran en el punto 3.6. Técnicas de caracterización de polímeros.

Además, se presenta la técnica para la formación de películas poliméricas.

3.1. Reactivos, catalizadores y disolventes

Gran parte de los monómeros, disolventes y catalizadores empleados en este trabajo se encuentran disponibles comercialmente.

Los compuestos utilizados como modificadores, compuestos aromáticos y catalizadores fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich.

Los disolventes etanol, metanol y acetona fueron adquiridos en Tecsiquim. El resto de disolventes fueron obtenidos de Sigma-Aldrich.

Todos los disolventes se purificaron a partir de un proceso de destilación. A continuación, se presentan tablas que enlistan los distintos reactivos, disolventes y catalizadores utilizados, también se presentan algunas de sus propiedades.

Tabla 1. Disolventes empleados.

Reactivos	MM(g/mol)	Densidad (g/mL)	T° de ebullición (°C)
CH ₂ Cl ₂	84.93	1.325	39.80-40
DMSO	78.13	1.1004	189
DMF	73.09	0.944	153
DMAc	87.12	0.937	164.5-166
NMP	99.13	1.028	202
Metanol	32.04	0.792	64.7
Etanol	42.07	0.789	78.37
Ciclohexanona	98.14	0.947	155
THF	72.11	1.489	65-67
Cloroformo	119.37	1.489	61.15

El CH₂Cl₂, DMSO, DMF, DMAc y NMP fueron empleados como medio de reacción en polihidroalquilaciones y en reacciones de modificación química.

El metanol y etanol fueron empleados para finalizar las reacciones y como disolventes para la limpieza de los polímeros y monómeros.

El cloroformo fue empleado como disolvente para la formación de películas poliméricas.

Todos los disolventes fueron utilizados en las pruebas de solubilidad.

Tabla 2. Reactivos en estado líquido.

Reactivos	MM (g/mol)	Densidad (g/mL)	T° de ebullición (°C)	Pureza %
TFSA	150.08	1.696	162	-
Bromuro de neopentilo	151.04	1.199	105-106	98
Bromuro de 4-(<i>tert</i> -butil)bencilo	227.14	1.236	93-94	97
Bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo	202.01	1.728	174-175	99
Bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo	239.03	1.565	69	98

El TFSA fue empleado como catalizador en las reacciones de polihidroalquilación. El resto de reactivos se emplearon como grupos modificadores.

Tabla 3. Reactivos en estado sólido.

Reactivos	MM (g/mol)	Pureza %
Isatina	147.13	97
Bifenilo	154.21	99.5
Carbonato de potasio	138.205	99
Hidróxido de sodio	40	97
Bromuro de 4-nitrobencilo	202.01	99
Bromuro de 3,5-di- <i>tert</i> -butilbencilo	283.25	97

A excepción de la isatina, la cual fue recristalizada, todos los reactivos sólidos fueron utilizados bajo las condiciones en las que se recibieron del proveedor.

3.2. Recristalización de isatina ÍNDICE

Para la recristalización de la isatina se colocó en un vaso de precipitados el monómero, junto con una barra de agitación magnética. Posteriormente se agrega etanol y se disuelve con ayuda de la barra de agitación magnética y calentamiento. Al estar disuelto el monómero se añade carbón activado y se deja en agitación durante unos minutos. Se filtra la solución con ayuda de un filtro empacado con celita. El producto se deja en reposo, a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, el disolvente se evapora y se observa la precipitación de los cristales del monómero. Se filtra en un embudo Büchner y se deja secar en condiciones ambientales.

3.3. Destilación de disolventes

El diclorometano, cloroformo, etanol y metanol se destilaron a partir de un proceso de destilación simple. La NMP, DMAc y ciclohexanona se destilaron mediante un proceso de destilación a presión reducida con ayuda de una bomba de vacío, y se contó con una trampa de gas en nitrógeno líquido. Para el TFSA se realizó una destilación a presión reducida con ayuda de una bomba de membranas de teflón, conectada a la trampa de nitrógeno líquido.

3.4. Síntesis de polímero 1

A continuación, se presenta el procedimiento experimental realizado para la obtención del polímero base o polímero 1. Las condiciones y propiedades de cada síntesis (rendimiento y viscosidad inherente) pueden consultarse en el capítulo 3, resultados y discusión.

Las reacciones de policondensación se llevan a cabo en un matraz Erlenmeyer de 5 mL, en su interior se coloca un agitador magnético.

En el matraz se añaden 0.249 g (1.697 mmol) de isatina (10% de exceso), 0.229 g (1.567 mmol) de bifenilo y 1.5 mL de CH_2Cl_2 . El matraz se coloca en baño de hielo.

Posteriormente se agregan 1.5 mL de TFSA, transcurridos unos minutos se retira el baño de hielo. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con agitación constante. La reacción finaliza al precipitar la solución en metanol.

El producto obtenido se lava en un sistema de extracción tipo Soxhlet en metanol caliente, se retira del metanol y se seca a flujo de aire. Posteriormente éste se solubiliza en NMP y se precipita en metanol, se repiten los procesos de limpieza y secado.

El producto obtenido da un peso de 0.4085 g, un rendimiento de 97% y viscosidad inherente de 0.747 dL g⁻¹ en NMP.

3.5. Modificación química del polímero 1 [INDICE](#)

El polímero sintetizado anteriormente es determinado como polímero base puesto que se realizarán distintas pruebas de modificación polimérica a partir de reacciones de sustitución nucleofílica empleando bromuros de alquilo como grupos modificadores.

Los grupos que se utilizaran como modificadores son: bromuro de neopentilo (**a**) bromuro de 4-(*tert*-butil)bencilo (**b**), bromuro de 4-nitrobencilo (**c**), bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo (**d**), bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo (**e**), bromuro de 3,5-di-*tert*-butilbencilo (**f**).

3.5.1. Modificación polimérica 1a

La reacción se lleva a cabo en un matraz bola, se añaden 1.003 g (3.541 mmol) de polímero base y 20 mL de DMSO como disolvente. Se coloca el matraz dentro de un sistema de calentamiento, se da inicio al calentamiento para acelerar la formación de la solución polimérica, se agregan 0.803 g (5.317 mmol) de bromuro de neopentilo.

Se añaden 0.212 g (5.315 mmol) de hidróxido de sodio, se mantiene en agitación constante a 120 °C.

Se observa un precipitado, en este momento se precipita la reacción en metanol. El producto se coloca en el sistema de extracción tipo Soxhlet en metanol caliente para su limpieza.

Posteriormente se seca a flujo de aire. El producto se solubiliza en NMP y se precipita en metanol, se repiten los procesos de limpieza y secado. El producto obtenido arroja un peso de 1.055 g con un rendimiento de 84% y η_{inh} de 0.976 dL g⁻¹ en NMP.

3.5.2. Modificación polimérica 1b ÍNDICE

Se añaden 0.604 g (2.130 mmol) de polímero base y 18 mL de DMAc como disolvente. Al formarse la solución polimérica se agregan 0.8 mL (4.353 mmol) de bromuro de 4-(*tert*-butil)bencilo, y se añaden 0.591 g (4.235 mmol) de carbonato de potasio para dar inicio a la reacción. Esta se realiza a temperatura ambiente y con agitación constante. La solución obtenida se precipita en metanol. El producto obtenido se limpia en un sistema de extracción tipo Soxhlet con metanol caliente y posteriormente se deja secar a flujo de aire. El producto se solubiliza en NMP, se precipita en metanol y se repite el proceso de limpieza y secado. El producto obtenido da un peso de 0.727 g con un rendimiento del 79% y η_{inh} de 1.666 dL g⁻¹ en NMP.

3.5.3. Modificación polimérica 1c

Se agregan 1.007 g (3.556 mmol) de polímero base, 20 mL NMP y 1.156 g (5.354 mmol) de bromuro de 4-nitrobencilo, posteriormente se añaden 0.746 g (5.400 mmol) de carbonato de potasio para dar inicio a la reacción. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y agitación constante. La solución obtenida se precipita en metanol.

El producto obtenido se limpia en un sistema a reflujo tipo Soxhlet en metanol caliente, posteriormente se seca a flujo de aire. El producto se solubiliza en NMP y se repiten los procesos de limpieza y secado. Se pesa la fibra obtenida dando 0.1141 g con un rendimiento de 88% y η_{inh} de 1.524 dL g⁻¹ en NMP.

3.5.4. Modificación polimérica 1d INDICE

Se añaden 1.006 g (3.550 mmol) de polímero base y 20 mL de NMP, al formarse la solución polimérica se agregan 0.8 mL (5.347 mmol) de bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo.

Posteriormente se agregan 0.745 g (5.390 mmol) de carbonato de potasio para que la reacción de inicio. La reacción sucede a temperatura ambiente y agitación constante. La solución obtenida se precipita en metanol.

El producto obtenido se coloca en un sistema de reflujo tipo Soxhlet con metanol y posteriormente se seca a flujo de aire. El polímero se solubiliza en NMP, se repiten los pasos de limpieza y secado. Se obtiene un peso de 0.1444 g con un rendimiento de 79% y η_{inh} de 1.691 dL g⁻¹ en NMP.

3.5.5. Modificación polimérica 1e

Se añaden 1.004 g (3.543 mmol) de polímero base y 20 mL de disolvente en un matraz bola, se espera a que se forme la solución polimérica para posteriormente añadir 0.83 mL (5.380 mmol) de bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo, finalmente se agregan 0.755 g (5.463 mmol) de carbonato de potasio para que la reacción inicie.

La reacción se realiza a temperatura ambiente y agitación constante. La solución obtenida se precipita en metanol.

El producto obtenido se limpia en un sistema de reflujo tipo Soxhlet con metanol caliente, posteriormente se seca a flujo de aire.

El producto se solubiliza en NMP y se repiten los pasos de limpieza y secado. El producto se pesa obteniendo 1.358 g con un rendimiento de 86% y η_{inh} de 1.096 dL g⁻¹ en NMP.

3.5.6. Modificación polimérica 1f INDICE

Se añaden 1.006 g (3.551 mmol) de polímero base, 20 mL de disolvente 1.556 g (3.551 mmol) de bromuro de 3,5-di-*tert*-butilbencilo, 0.746 g (5.40 mmol) de carbonato de potasio para que la reacción inicie.

La reacción se realiza a temperatura ambiente y agitación constante. La solución obtenida se precipita en metanol. El producto obtenido se limpia en un sistema de extracción tipo Soxhlet con metanol, posteriormente se seca a flujo de aire. El producto obtenido se solubiliza en NMP y se repiten los pasos de limpieza y secado.

El producto se pesa obteniendo 1.527 g con un rendimiento de 88% y η_{inh} de 1.524 dL g⁻¹ en NMP.

3.5.7. Modificación polimérica 2a

Se agregan 0.604 g del polímero **2**, 18 mL de DMSO y 0.39 mL de modificador a un matraz bola. El matraz se coloca en un baño de aceite, posteriormente se añaden 0.125 g de NaOH para que la reacción de inicio.

El calentamiento de la reacción es intermitente, haciendo 8 h diariamente. Transcurridos 7 días, la solución se vierte en metanol. El producto es puesto en extracción con metanol caliente para su limpieza.

Posteriormente se deja secar a flujo de aire. El producto se disuelve en NMP, se precipita en metanol y se repiten los pasos de limpieza y secado.

Se pesa obteniendo 0.630 g de polímero con un rendimiento del 84% y una η_{inh} de 0.92 dL g⁻¹ en NMP.

3.6. Técnicas de caracterización de polímeros [INDICE](#)

Para la caracterización de los productos obtenidos se emplearon distintas técnicas para la determinación de su composición química y otras propiedades. A continuación, se describen las técnicas y equipos utilizados.

3.6.1. Pruebas de solubilidad

Se realiza un análisis cualitativo de solubilidad tomando aproximadamente 10 mg de polímero y disolviéndose aproximadamente en 1 mL de los siguientes disolventes: CH₂Cl₂, CHCl₃, H₂SO₄, DMF, NMP, DMAc, DMSO, THF, dioxano y ciclohexanona.

Se observa si los polímeros, cuando no se disuelven a temperatura ambiente, presentan hinchazón o se disuelven con calentamiento. También se registra el comportamiento al enfriarse.

3.6.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT)

Los grupos funcionales presentes en los polímeros sintetizados fueron confirmados por medio de espectroscopía infrarroja. Los experimentos fueron determinados en un intervalo de 600 a 3500 cm⁻¹ a temperatura ambiente, en un espectrómetro IR-FT Nicolet IS10 Thermo Scientific.

3.6.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F (RMN) INDICE

La estructura de los polímeros obtenidos fue sometida a pruebas de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y DEPT, para corroborar la estructura obtenida. Los experimentos se realizaron en un Bruker Avance de 400 MHz.

Las muestras fueron preparadas con 60 mg de polímero y se disolvieron en 1 mL de disolvente deuterado (cloroformo para las modificaciones y DMF para el polímero base).

3.6.4. Viscosidad inherente

La viscosidad inherente se determinó utilizando un viscosímetro Ubbelohde.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo con disoluciones de 0.02 g de polímero en 10 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). Se agrega la disolución polimérica al viscosímetro y el sistema se sumerge en un baño de agua a una temperatura constante de 25 °C. Se mide el tiempo que tarda en descender la disolución de la línea superior a la línea inferior, marcadas en el viscosímetro. Se realizan mediciones del NMP en ausencia de polímero (blanco) y de las soluciones poliméricas.

3.6.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La descomposición térmica de los polímeros obtenidos se determinó mediante estudios termogravimétricos, utilizando un equipo TA Q500 (TA Instruments New Castle, DE), en atmósfera de aire y nitrógeno en un rango de temperatura de 25 a 800 °C, se realizaron aumentos de 10 °C cada minuto.

3.6.6. Formación de películas poliméricas INDICE

Se realizaron películas poliméricas mediante la técnica de disolución-evaporación (solvent casting). Se disuelven 0.20 g de polímero en 5 mL de cloroformo destilado. La disolución obtenida se vierte en un dispositivo formado por celofán (base) y un anillo de vidrio de 6 cm de diámetro, aproximadamente, para delimitar el área y el espesor. El disolvente se evapora lentamente hasta formar la película polimérica.

3.6.7. Medida de permeación de gases puros

Para la obtención de los coeficientes de permeación, se realizó el método de volumen constante a 2 bar de presión y 35 °C. Se utilizaron 1.15 cm² de cada membrana y una cámara de 36.5 mL de volumen. Cada membrana fue previamente desgasificada a vacío. Los gases fueron administrados en el siguiente orden: H₂, O₂, CH₄ y CO₂, todos de ultra alta pureza. Se realizó en ese orden para evitar la plastificación de las membranas debido al CO₂.

Capítulo 4. Resultados y discusión ÍNDICE

A continuación, se describirán los resultados obtenidos del proyecto. Estos resultados describen las características de cada uno de los polímeros sintetizados: rendimientos de reacción, viscosidad inherente, solubilidad en disolventes orgánicos, propiedades termogravimétricas y propiedades de separación y permeación de gases. Además, se presentan espectros de RMN e IR-FT para comprobar las estructuras de cada polímero sintetizado.

4.1. Reacción de polihidroalquilación entre isatina y bifenilo.

Síntesis de polímero 1

La síntesis polimérica ha tomado gran importancia en los últimos años debido a que los polímeros tienen un gran campo de aplicación, además del incremento en la demanda de polímeros con alta estabilidad térmica y química, así como el requerimiento de altas temperaturas de transición vítrea. Debido a esto se han desarrollado distintos métodos para la obtención de polímeros, uno de estos novedosos métodos es la polihidroalquilación catalizada con superácidos.

Los polímeros obtenidos a partir de este método pueden ser de altos pesos moleculares, termoestables, solubles en disolventes orgánicos y regioselectivos.

Otras ventajas que otorga este método es evitar el uso de catalizadores metálicos, se realiza a temperatura ambiente, y se utilizan monómeros de bajo costo.

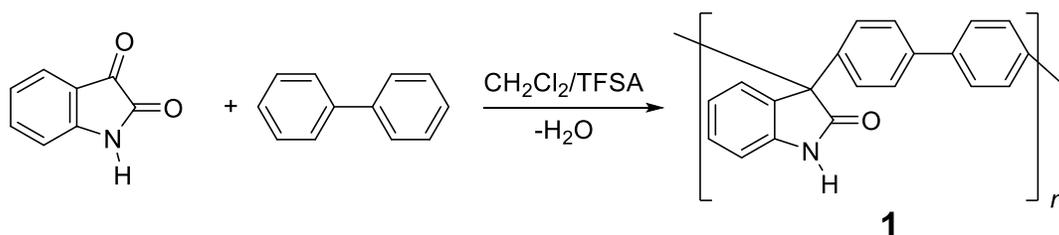
Debido a su estabilidad térmica y a su solubilidad en disolventes orgánicos, estos polímeros han dado un buen desempeño como membranas en la separación y permeación de gases, gracias a esto, por medio de modificaciones químicas de la cadena principal (sustitución nucleofílica en fragmentos específicos) se puede dar un paso más en el uso de polioxindolarilenos con propiedades mejoradas.

Se han obtenido resultados importantes a partir de la síntesis de distintos polímeros a partir de este método, uno de los polímeros sintetizados es el poli(oxindolilidenbifenileno).

Este polímero ha sido estudiado y se ha comprobado que es reproducible con facilidad, tiene alto peso molecular, es soluble en disolventes orgánicos y una de las características principales por las cuales se le ha escogido como sujeto de estudio en este trabajo, es su capacidad de formar fibras gruesas, que es un indicativo del posible desarrollo de membranas poliméricas.

También se buscan mejorar sus características previamente encontradas, como un mayor peso molecular y viscosidad, a partir de la modificación de las condiciones de reacción presentadas en estudios anteriores. Además, se busca modificar químicamente el polímero base con distintos monómeros, para observar el desempeño y comparar los resultados con el polímero no modificado.

El poli(oxindolilidenbifenileno) (polímero base o polímero **1**) se obtuvo a partir de una reacción de polimerización catalizada por el superácido TFSA, de acuerdo al siguiente esquema:



Esquema 12. Reacción de polihidroalquilación empleando isatina y bifenilo.

Para la síntesis del polímero **1** se añaden al matraz isatina (10% de exceso), bifenilo y diclorometano como disolvente.

Las primeras reacciones llevadas a cabo se realizaron para conocer el comportamiento de la reacción. Esta reacción es exotérmica, por lo tanto, al inicio de esta debe utilizarse un baño de hielo.

Durante la síntesis se observa una solución color ámbar, se presentan distintos cambios como la aparición de pequeñas burbujas y el aumento de viscosidad de la solución. Al precipitar la solución polimérica en metanol, se observa la formación de fibras color blanco con coloración rosa en algunas zonas.

Posteriormente el polímero se coloca en un sistema de extracción tipo Soxhlet con metanol caliente para su limpieza y se deja secar a flujo de aire. Después de la limpieza las manchas color rosa desaparecen.

Al observarse un tiempo de reacción corto se realizan distintas pruebas con una disminución en la cantidad de TFSA empleado para disminuir el tiempo de reacción.

Durante otro ensayo de síntesis (2) se observa una solución heterogénea, se presenta la precipitación del polímero en la solución, el color del precipitado es poco visible debido a la coloración ámbar de la solución.

Al observarse esto, la solución se precipita en metanol dando una fibra color blanca con algunas zonas color café claro, posterior a su limpieza en etanol caliente y secado, se observó fibra color blanco con zonas color rosa muy claro.

En la siguiente prueba (3) se emplea isatina recristalizada, para evitar posibles reacciones secundarias con impurezas del monómero. Durante esta prueba también se presenta precipitación en la solución. Al finalizar en metanol, se observa fibra color rosa muy tenue.

Después del proceso de limpieza y secado se obtiene fibra color blanco y el color rosa es poco perceptible.

Las pruebas arrojaron rendimientos por arriba del 95%, esto nos indica que el proceso de polihidroxialquilación es una ruta favorable para la síntesis de polímeros.

Los tiempos de reacción de las pruebas (2) y (3), nos indica que la disminución en la cantidad de TFSA empleado es un factor que afecta la velocidad a la que se lleva a cabo la síntesis polimérica.

El rendimiento por arriba del 100% en la primera prueba (1) nos indica que el tiempo de limpieza en metanol caliente no fue suficiente o que el catalizador reaccionó con el polímero resultante dándonos un peso mayor al esperado.

Se realizaron otras pruebas para optimizar la síntesis de este polímero, se agrega nitrobencono (4-5) a la mezcla de reacción para homogenizar la solución y para esclarecer la fibra resultante.

A continuación, se muestran las condiciones de síntesis utilizadas en las pruebas realizadas:

Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis polimérica.

	Isatina (g) (mmol)	Bifenilo (g) (mmol)	TFSA (mL) (mmol)	Disolvente (mL)	Tiempo	Peso (g)	Rendimiento (%)	η_{inh} (dL/g)
1	0.249 (1.748)	0.229 (1.495)	1.5 (16.95)	CH ₂ Cl ₂ 1.5	30 min	0.428	101	-
2	0.249 (1.748)	0.229 (1.495)	1.0 (11.30)	CH ₂ Cl ₂ 2.0	1h 19 min	0.401	95	0.65
3	0.249 (1.697)	0.229 (1.567)	1.0 (11.30)	CH ₂ Cl ₂ 2.0	1 h 17min	0.408	97	0.74
4	0.156 (1.066)	0.138 (0.894)	1.0 (11.30)	CH ₂ Cl ₂ 1.7 C ₆ H ₅ NO ₂ 0.3	2 h 40 min	-	-	-
5	7.115 (48.35)	5.688 (36.88)	6.2 (70.23)	CH ₂ Cl ₂ 55.8 C ₆ H ₅ NO ₂ 12	4 h	10.42	99	1.81

Las pruebas se realizaron con un exceso del 30% de isatina. Además de realizarse a temperatura ambiente.

No se obtuvo viscosidad y rendimiento del experimento (4) porque solo se observaron los cambios físicos al añadir nitrobenzono al medio de reacción.

Al realizarse distintos ensayos, se obtienen las condiciones que arrojan mejores resultados para sintetizar una cantidad mayor de polímero, como puede observarse en el ensayo (5) de la tabla 4.

Al observar los resultados de viscosidad y rendimiento, se utiliza el polímero obtenido en el ensayo (5) para las pruebas de modificación química con los 6 bromuros de alquilo seleccionados.

De igual manera, este polímero es utilizado para realizar pruebas de caracterización. Es importante resaltar que el poli(oxindolilidenbifenileno) obtenido en (5) es de alto peso molecular.

Aunque no se midieron los valores de peso molecular por GPC, el valor de viscosidad inherente es suficiente para confirmar lo anterior, ya que, para el poli(oxindolilidenbifenileno) está reportado que un valor de viscosidad inherente de 0.76 dL g^{-1} , corresponde a un valor de M_w de 90,950 Da [45]; para $\eta_{inh} = 0.85 \text{ dL g}^{-1}$, $M_w = 149,400 \text{ Da}$ [31]; y para $\eta_{inh} = 2.37 \text{ dL g}^{-1}$, $M_w = 770,840 \text{ Da}$ [45].

El lote obtenido en (5) tiene un valor de η_{inh} de 1.81 dL g^{-1} , por lo que se esperaría tener un valor de M_w mayor de 150,000 Da pero menor de 770,000 Da.

Generalmente, los valores de M_w de los polímeros de policondensación comerciales no rebasan los 100,000 Da; por ejemplo, el tereftalato de polietileno (PET) comercial se sintetiza con valores M_w de alrededor de 60,000 Da.

Espectro IR

A continuación, se presenta el espectro de IR obtenido del polímero base.

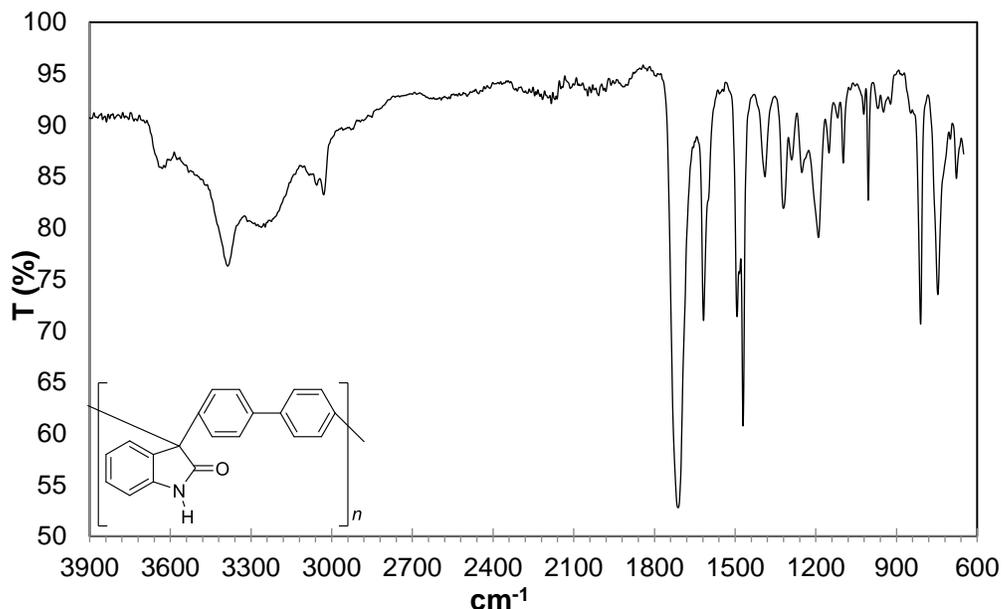


Figura 8. Espectro de IR correspondiente al polímero 1.

En el análisis por IR-FT se observan las señales esperadas. Una banda en la región de 3000 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace carbono-hidrogeno en el compuesto aromático, así como bandas anchas y cortas en las regiones entre 3629 y 3310 cm^{-1} debidas al enlace N-H de la amida cíclica del grupo oxindol. La banda más intensa se observa alrededor de 1711 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo en el anillo del grupo oxindol.

Los picos de absorción de 1000 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión en los enlaces C-N, las bandas entre 1470 cm^{-1} y 1617 cm^{-1} se deben a estiramientos de los enlaces C-C en los anillos aromáticos, finalmente las bandas en 810 y 746 cm^{-1} corresponden a rotaciones C-H fuera del plano de los anillos aromáticos di-sustituidos en posiciones *-para* y *-orto*.

Espectro RMN ^1H y ^{13}C

El espectro de RMN nos muestra las señales en el experimento de ^1H realizado, las cuales muestran la asignación estructural de polímeros.

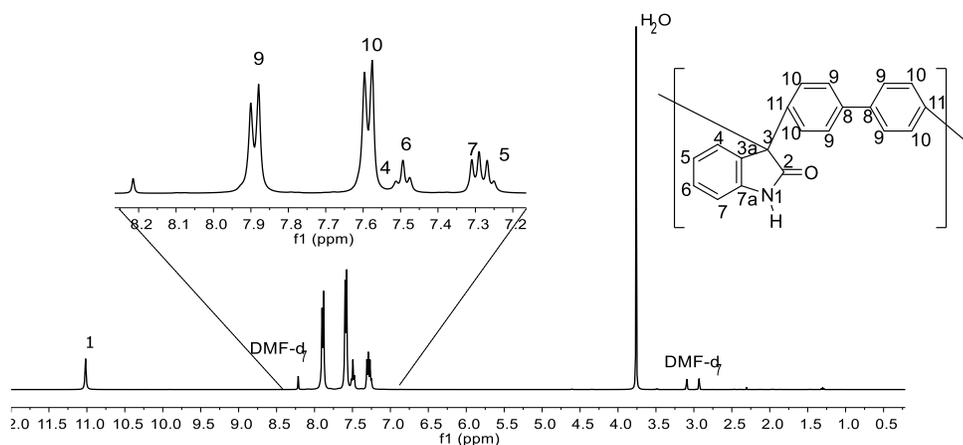


Figura 9. Espectros de RMN ^1H y ^{13}C del polímero 1.

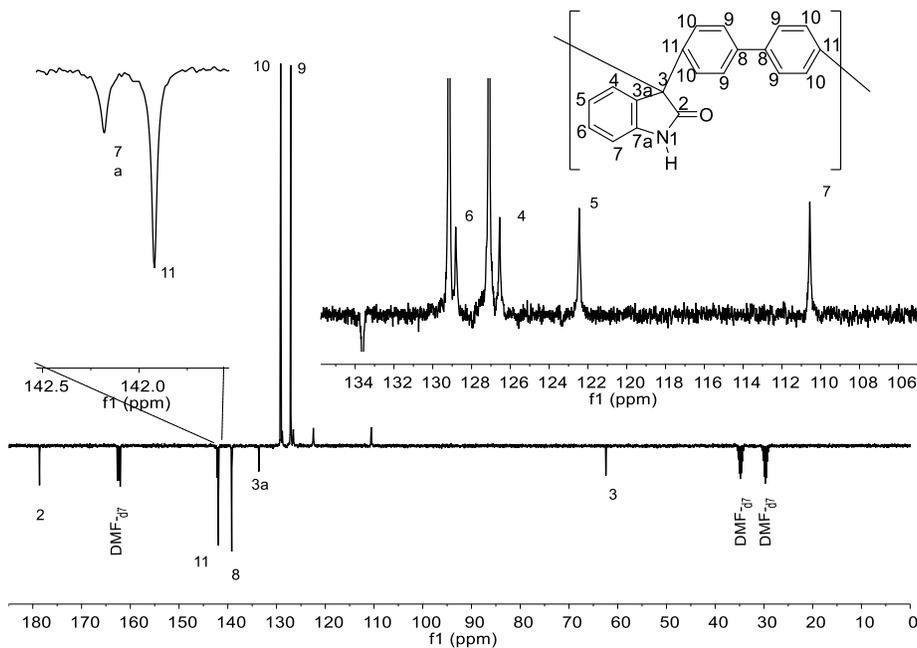


Figura 10. Espectros de RMN ^{13}C del polímero 1.

Se presenta un espectro de RMN H^1 y un espectro de RMN ^{13}C . Bien resueltos, con señales claras y no se presentan señales no deseadas.

Se observan las señales correspondientes a los protones dentro de los anillos aromáticos, un multiplete debido a la superposición de dos protones presentes en el anillo aromático fusionado con el grupo oxindol (una señal triple H-5 y una señal doble H-7) y una señal triple (H-6).

Además de observarse las señales dobles (H-9 y H-10) correspondientes al bifenilo. También se observa una señal simple en 11 ppm debido al protón del enlace N-H del grupo oxindol.

La alta regioselectividad durante la síntesis arroja una buena resolución de las señales. Las señales presentes confirman la sustitución *-para* en la cadena polimérica. Esto puede confirmarse al analizar el espectro de carbono. La altura de las señales presentes en el bifenilo (H-9 y H-10) se debe a la simetría presente en la molécula.

Al observar los espectros de IR y RMN y determinar las señales presentes en ambos espectros puede afirmarse que el polímero obtenido es el poli(oxindolilidenbifenileno).

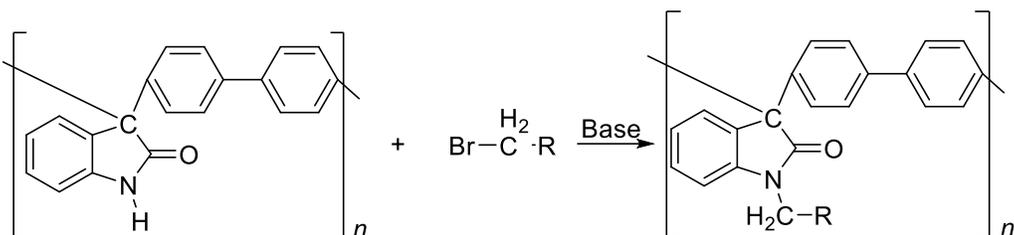
La señal que debe monitorearse para el resto de las reacciones que serán presentadas (modificación química polimérica) es la correspondiente al enlace N-H del grupo oxindol, ya que este es un grupo activo y bajo condiciones específicas puede reaccionar para dar paso a una nueva estructura polimérica.

4.2. Modificación química de polímero 1 ÍNDICE

El polímero sintetizado anteriormente es determinado como polímero base debido a que se realizarán distintas pruebas de modificación polimérica, a partir de reacciones de sustitución nucleofílica, empleando bromuros de alquilo como monómeros modificadores.

Los monómeros que se presentan en la tabla 5 se utilizarán como modificadores.

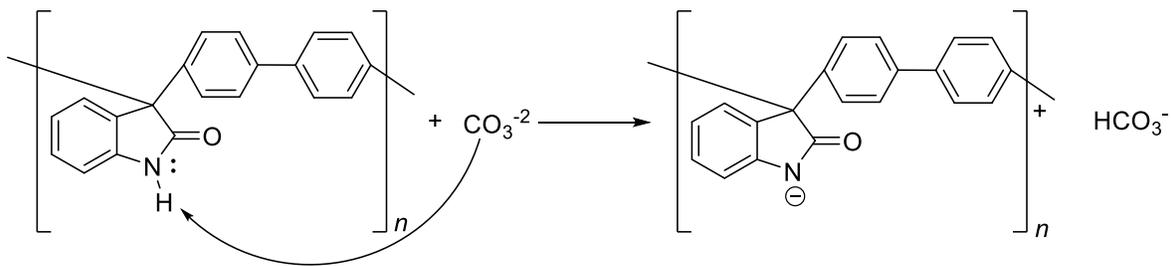
La reacción que procede al realizar la modificación polimérica con cada uno de los modificadores escogidos se presenta en el siguiente esquema (Esquema 13). La R representa la cadena alquílica de los bromuros presentados en la tabla 5.



Esquema 13. Reacción general de sustitución nucleofílica empleando distintos bromuros de alquilo como modificadores.

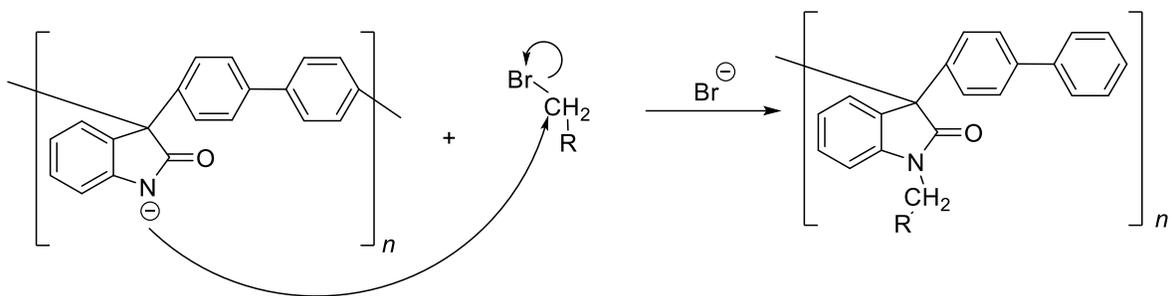
El tipo de reacción empleada se conoce como sustitución nucleofílica, esta ocurre en dos pasos.

Primero ocurre la desprotonación de la amida en el grupo oxindol, formando un intermediario nucleofílico fuerte, dando como resultado una amida que actúa como base de Lewis. Esto favorece a la reacción de sustitución.



Esquema 14. Primer paso de sustitución nucleofílica.

Como segundo paso, la amida cíclica resultante ataca al compuesto bromado. Al ser el bromuro un buen grupo saliente, este es remplazado por la amida y da como resultado el polímero sustituido con la cadena alquílica [42].



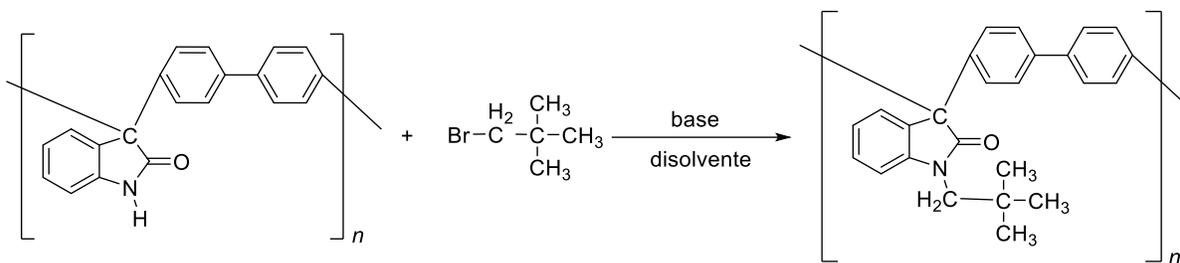
Esquema 15. Segundo paso de sustitución nucleofílica.

Los monómeros que modificarán la estructura del polímero base se eligieron bajo ciertos criterios, estos son:

- De acuerdo a la reactividad del monómero, se espera que se formen derivados funcionales.
- Incorporación de grupos voluminosos para aumentar el tamaño del grupo oxindol y de esta manera aumentar la permeabilidad.
- Disponibilidad de los monómeros, se desea que los polímeros sean de bajo costo y fáciles de adquirir.
- Se realizan pruebas empleando diferentes condiciones de temperatura, concentración y empleando distintos disolventes para identificar cuáles son las condiciones óptimas para que la modificación se lleve a cabo.

4.2.1. Modificación polimérica 1a ÍNDICE

La modificación química de polímeros permite darles nuevas propiedades. Para la modificación del polímero base se eligió como modificador el bromuro de neopentilo, porque este contiene el grupo voluminoso *tert*-butilo, el cual se espera pueda contribuir en dificultar el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, generando mayor fracción de volumen libre y un incremento en los valores de permeación del polímero.



Esquema 16. Reacción de modificación química empleando bromuro de neopentilo como modificador.

Para la síntesis, se añaden al matraz polímero **1** y DMF, con agitación constante. Al observar que el polímero no solubiliza por completo, se agrega más DMF, posteriormente se agrega bromuro de neopentilo, se esperan unos minutos para que el modificador se incorpore a la solución polimérica.

Luego se vertió hidróxido de sodio para que la reacción de inicio. Se observa una solución homogénea color amarillo fuerte, al observar que el polímero no solubilizaba completamente se aumenta la temperatura a 50 °C durante 10 minutos.

La reacción se efectúa durante 20 horas, terminada la reacción se observa una solución color café claro, al precipitar en metanol se observa fibra color blanco, esta se coloca en un sistema de extracción tipo Soxhlet con metanol caliente para su limpieza. Se pierde una parte del polímero durante este proceso debido a su manipulación.

La fibra obtenida se seca a flujo de aire. Se obtiene un peso de 0.135 g, dando un rendimiento de 43%, eso nos indica que se tiene un bajo nivel de conversión o modificación del polímero.

Al no obtener la completa modificación bajo las condiciones anteriores, se realizaron una serie de reacciones para encontrar las condiciones óptimas en que la modificación se pueda completar.

Posteriormente se emplea DMSO como disolvente. La temperatura se aumenta a 90 °C, esta debe ser constante, por lo tanto, se utiliza un baño de aceite. Al emplear calentamiento, se disminuye el tiempo de reacción.

Posterior a cada reacción se toman espectros de IR-FT para observar el comportamiento de la banda N-H y poder determinar si el polímero se ha modificado.

Durante la reacción se observa la precipitación de un sólido, este se acumula en la barra de agitación magnética. Al precipitar la solución en metanol se observa la formación de una película en el matraz de reacción.

Se obtiene una masa color blanco con algunas partes cafés. Posterior a su limpieza en un sistema de extracción tipo Soxhlet con metanol caliente, este se reprecipita de NMP sobre metanol y se obtiene fibra color blanco, se pierde parte del polímero durante este proceso debido a la manipulación.

Se coloca la fibra obtenida en un sistema de extracción con metanol caliente durante 8 horas. Al finalizar el proceso, se deja secar la fibra a flujo de aire.

Posterior a su secado, se pesa y se obtienen 0.107 g, dando un rendimiento del 34.6%, este rendimiento refleja una baja modificación polimérica.

En el siguiente ensayo se aumenta la temperatura a 120 °C y se cambia de base, de carbonato de potasio a hidróxido de sodio.

Al añadir hidróxido de sodio se observa la precipitación de un sólido, el cual se adhiere a la barra de agitación magnética, la solución toma un color blanco con un precipitado color blanco-amarillento.

Al precipitar en metanol, se observa una masa color blanco con algunas zonas color café. Posterior a la extracción con metanol caliente, se solubiliza el sólido obtenido en NMP y se reprecipita en metanol, se observa una fibra color amarillo muy tenue.

Una parte del polímero se pierde en la limpieza y debido a su manipulación, se obtiene un peso de 0.210 g dando un rendimiento de 67%.

Al intentar aumentar el rendimiento de la reacción, se disminuye la temperatura a 110 °C y se aumenta el exceso de modificador a 60%. Se obtiene un sólido color amarillo el cual se adhiere a la barra de agitación magnética.

Al precipitar en metanol se obtiene poco polímero de la solución, pero se observa una masa acumulada en la barra de agitación magnética color amarillo-café, la cual es difícil sacar del matraz debido a que es muy rígida, se extraje del matraz fraccionándolo con una espátula.

Después de su limpieza y precipitación se obtuvo fibra color amarillo, el peso obtenido es de 0.222 g, dando un rendimiento del 71%.

En la siguiente reacción, se aumenta la temperatura a 120 °C. En esta síntesis se observa la precipitación del polímero durante la reacción.

Al termina la reacción en metanol en metanol se observa una solución color blanco y un precipitado color café, el sólido se queda dentro del matraz y es muy difícil manipular debido a su tamaño y rigidez.

Posterior a su limpieza y reprecipitación se observa fibra color amarillo, se obtiene un peso de 0.255 g dando un rendimiento del 81%.

Al ser las condiciones que arrojan un mejor resultado para la modificación con este grupo, se emplean para modificar el mismo polímero, pero a una mayor escala.

Al precipitarse en metanol se observa una solución blanca y un precipitado café el cual es difícil de manipular debido a su rigidez y tamaño.

Al limpiar y reprecipitar se obtiene fibra color amarillo, se obtiene un peso de 1.055 g dando un rendimiento de 84%.

Al ser este lote el que arroja un mejor rendimiento se le realizan pruebas de caracterización.

Se realizaron experimentos utilizando dimetilacetamida como disolvente, estos experimentos no arrojaron resultados favorables puesto que el nivel de conversión es poco o nulo y el tiempo de reacción es muy largo.

A continuación, en la tabla 5, se muestran una tabla con las condiciones de reacción utilizadas.

Tabla 5. Condiciones de reacción empleadas en la modificación polimérica **1a**.

	P. 1 (g) (mmol)	Modif a (g) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	t	T (°C)	Peso (g)	R (%)	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.250 (0.883)	0.20 (1.333)	K ₂ CO ₃ 0.092 (2.315)	DMF 7.5	20 h	ambiente	0.135	43	-	Nula
2	0.249 (0.879)	0.206 (1.364)	K ₂ CO ₃ 0.105 (2.640)	DMSO 3	7h	90	0.107	34	-	Nula
3	0.250 (0.885)	0.207 (1.372)	0.102 (2.565)	DMSO 3	7h	120	0.210	67	-	Nula
4	0.250 (0.884)	0.216 (1.432)	0.103 (2.587)	DMSO 5	7h	110	0.222	71	-	Parcial
5	0.250 (0.884)	0.215 (1.424)	0.103 (2.612)	DMSO 3	6 h	120	0.255	81	0.85	Total
6	1.003 (3.541)	0.803 (5.317)	0.212 (5.315)	DMSO 20	6h	120	1.055	84	0.97	Total
7	0.101 (0.356)	0.107 (0.714)	0.099 (0.709)	DMAc 3	4 d	ambiente	0.086	68	-	Nula
8	0.201 (0.710)	0.117 (0.779)	0.1078 (0.780)	DMAc 6	24h	ambiente	0.198	79	-	Nula
9	0.201 (0.709)	0.198 (1.269)	0.1802 (1.303)	NMP 6	5 d	ambiente	0.197	78	-	Nula

P. 1= peso de polímero **1** en gramos. Modif.= peso del modificador **a** en gramos. Base= gramos de base utilizados. Dis.=disolvente utilizado en mililitros. t= tiempo de reacción. T= temperatura de reacción en grados Celsius. R%= Rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente, G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

Posterior a cada reacción, se realizan los espectros de IR para observar el comportamiento de la banda N-H, para determinar si el polímero se ha modificado.

Espectro IR

Se realizan pruebas de caracterización del polímero modificado para monitorear las bandas correspondientes a los enlaces formados en la reacción con el modificador.

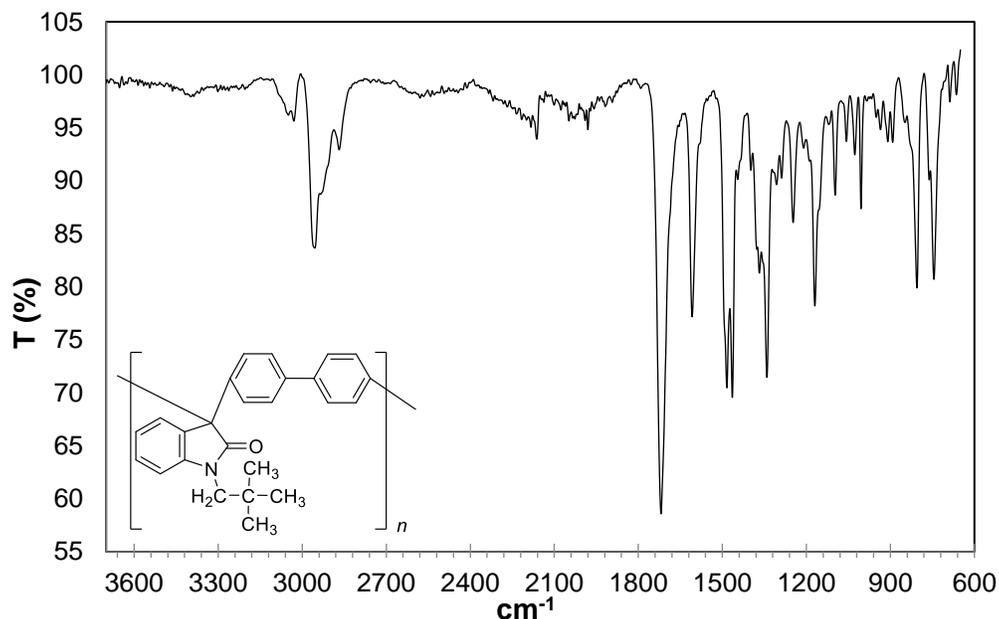


Figura 11. Espectro IR correspondiente a la modificación química del polímero **1a**.

Para el espectro IR se observan las bandas correspondientes a los grupos aromáticos similares a los obtenidos en el polímero base. La banda correspondiente al estiramiento N-H del grupo oxindol debe ser nula debido que en este grupo es donde ocurre la modificación química.

Se observa la desaparición de la banda mencionada anteriormente y se observa la aparición de dos bandas en 2900 cm⁻¹ y 2668 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión presentes en CH₂ y CH₃, otra banda se presenta en 1340 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de flexión del metileno y otra banda en 1169 cm⁻¹ correspondiente al carbono cuaternario.

Todos estos grupos correspondientes al grupo neopentilo. Se observa una banda en 3029 cm^{-1} que corresponde a los enlaces dobles de los grupos aromáticos, en el espectro IR del polímero base esta señal no era perceptible.

Espectros de RMN ^1H y ^{13}C

En los espectros de RMN se observan las señales correspondientes a los experimentos de ^1H y ^{13}C . Estas nos muestran las asignaciones estructurales.

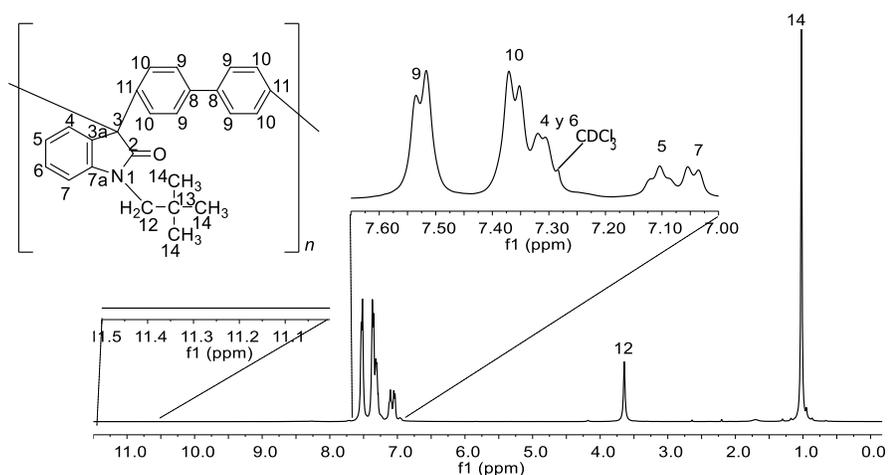


Figura 12. Espectro de RMN ^1H correspondiente a la modificación **1a**.

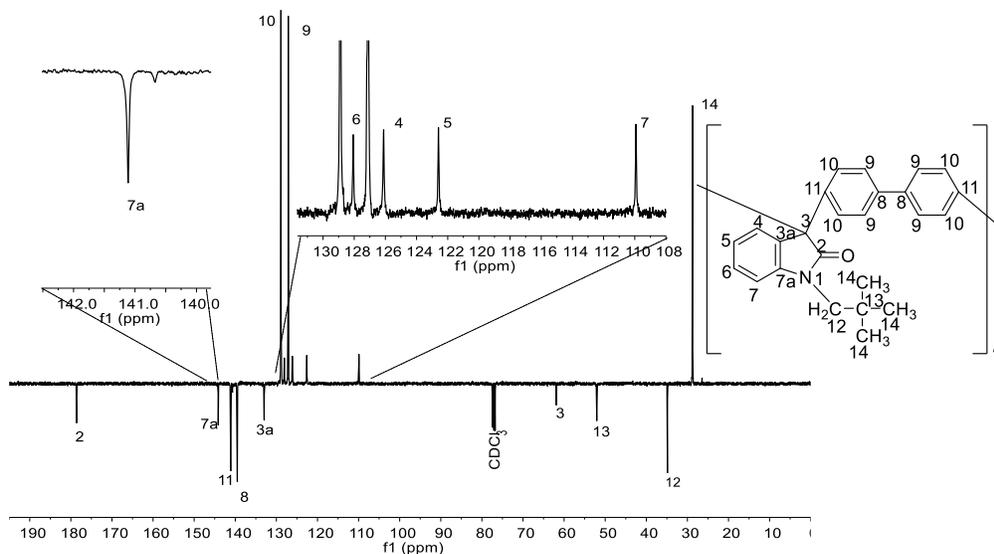


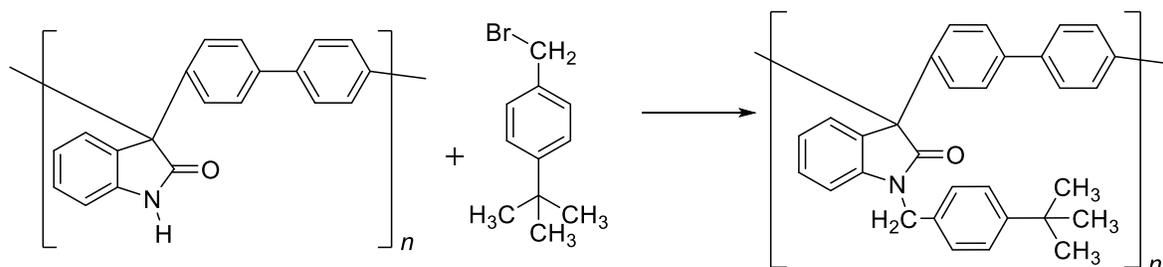
Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente a la modificación **1a**.

Con respecto al espectro de RMN ^1H , puede observarse un comportamiento similar al del polímero base, se encuentran las mismas señales correspondientes a los anillos aromáticos del bifenilo y el anillo aromático de la isatina, el cambio perceptible es la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo N-H, alrededor de 11 ppm, así como la aparición de las señales correspondientes a los grupos CH_2 y CH_3 , ambos grupos presentes en el neopentilo.

La aparición de estas señales nos confirma la modificación polimérica. Esta modificación también puede comprobarse al analizar el espectro de carbono.

Al observar los espectros de IR y RMN y determinarse las señales presentes en ambos análisis, se puede afirmar que se llevó a cabo una modificación del 100%.

4.2.2. Modificación polimérica 1b ÍNDICE



Esquema 17. Reacción de modificación química empleando bromuro de 4-(*tert*-butil)bencilo como modificador.

Se añadieron 0.102 g (0.360 mmol) de polímero **1** y 2 mL de NMP como disolvente a un matraz Erlenmeyer, se esperan unos minutos a que se forme la solución polimérica. Posteriormente se agregan 0.1 mL (0.561 mmol) de modificador.

Al observarse una solución homogénea entre el modificador y la solución polimérica, se añaden 0.050 g (0.366 mmol) de carbonato de potasio para dar inicio a la reacción, durante este paso se observa un sólido suspendido en la solución.

La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a temperatura ambiente y agitación constante, al finalizar se observa una solución homogénea color verde claro con pequeñas partículas color blanco, no se observan cambios de color durante la reacción, ésta se precipita en metanol y se obtiene una solución y fibra color blanco.

Posterior a su limpieza en metanol caliente y secado, se obtiene un peso de 0.093 g con un rendimiento del 60%. Al no dar los resultados esperados, se realizan una serie de experimentos modificando algunas condiciones de reacción.

Se realizan un par de ensayos modificando la temperatura del medio y cambiando el disolvente por dimetilsulfóxido. Al no dar resultados positivos se toma la decisión de modificar el disolvente y colocar el experimento a temperatura ambiente.

El siguiente experimento se realiza con dimetilacetamida como disolvente, con 50% de exceso de modificador y a temperatura ambiente durante 7 días. Se obtienen 0.138 g de fibra color blanco, con un rendimiento del 85%.

Al realizar una prueba de IR-FT para observar el comportamiento de este producto, se observa que existe una posible modificación total del polímero. Al arrojar resultados positivos se realiza una síntesis empleando una cantidad mayor de polímero base. Se obtiene un producto con un rendimiento del 79%.

Finalmente, se coloca una última síntesis empleando las mismas condiciones de temperatura y concentración, en esta se modifica el tiempo de reacción. La reacción procede durante 2 días. Se obtienen 1.276 g de polímero color blanco con un rendimiento del 84%.

Se realiza un análisis IR-FT del polímero obtenido. Al no observar la banda correspondiente al enlace N-H, se puede afirmar que el polímero se modificó, esto será verificado posteriormente por resonancia magnética nuclear, después de realizar la limpieza del polímero.

Al estar limpio el polímero y al observar sus buenas características físicas, éste es utilizado para realizar pruebas de caracterización (IR-FT y RMN) y de esta manera confirmar si se llevó a cabo la modificación total.

A continuación, se presenta una tabla con las condiciones de reacción empleadas para esta modificación.

Tabla 6. Condiciones de reacción para modificación polimérica empleando bromuro de 4-(*tert*-butil)bencilo como modificador.

	P.1 (g) (mmol)	Modif. b (mL) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	t	T (°C)	Peso (g)	R (%)	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.102 (0.360)	0.1 (0.531)	0.073 (0.533)	NMP 2	24h	ambiente	0.093	60	-	Nula
2	0.102 (0.362)	0.1 (0.527)	0.022 (0.539)	DMSO 2	6h	100	-	-	-	Nula
3	0.103 (0.366)	0.1 (0.544)	0.022 (0.540)	DMSO 3	14h	100	-	-	-	Nula
4	0.103 (0.366)	0.13 (0.707)	0.101 (0.726)	DMAc 3	7 d	ambiente	0.138	85	1.43	Total
5	0.604 (2.13)	0.8 (4.353)	0.591 (4.235)	18 DMAc	7 d	ambiente	0.727	79	-	Parcial
6	1.00 (0.353)	1.3 (0.560)	0.985 (0.702)	DMAc 30	2 d	ambiente	1.276	84	1.66	Total

P. 1= peso de polímero 1 en gramos. Modif.= peso del modificador **b** en gramos. Base= gramos de base utilizados. Dis.=disolvente utilizado en mililitros. t= tiempo de reacción .

T= temperatura de reacción en grados Celsius. R%= Porcentaje de rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente, G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

Espectro IR

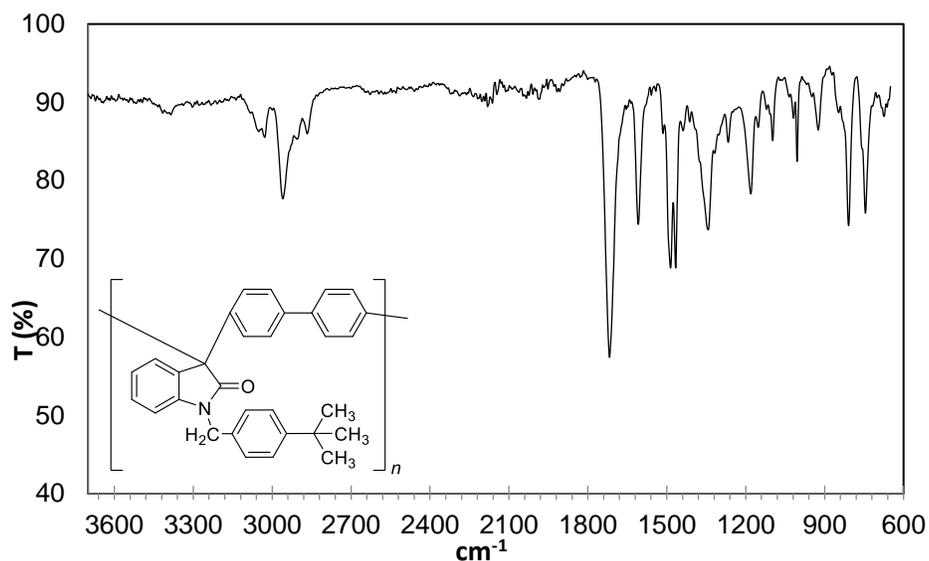


Figura 14. Espectro IR correspondiente a la modificación química **1b**.

Las bandas debidas al estiramiento N-H no se encuentran presentes en el espectro, lo que nos indica que la modificación química se llevó a cabo. Se observan las bandas correspondientes a metilos en 2959 cm^{-1} , metilenos en 2866 cm^{-1} , y grupos aromáticos del modificador.

Espectros RMN

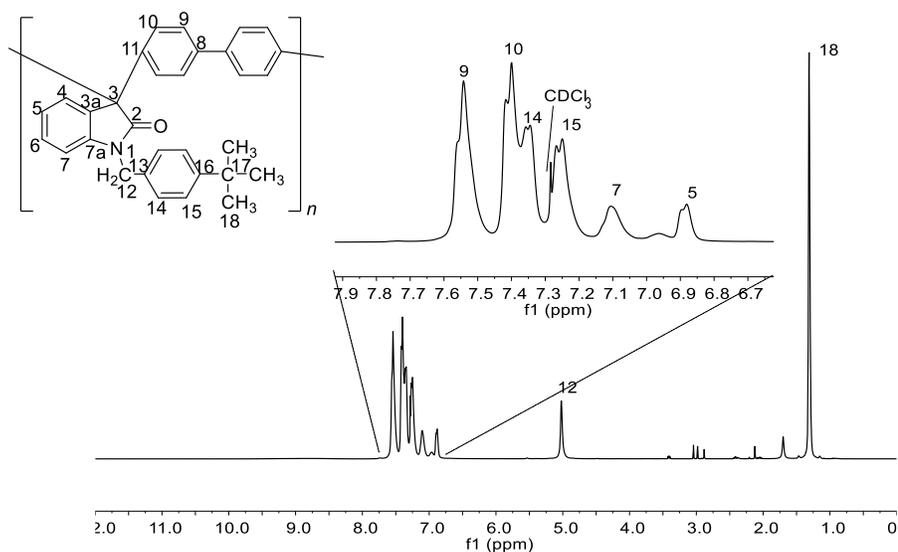


Figura 15. Espectro de RMN ^1H correspondiente a la modificación química **1b**.

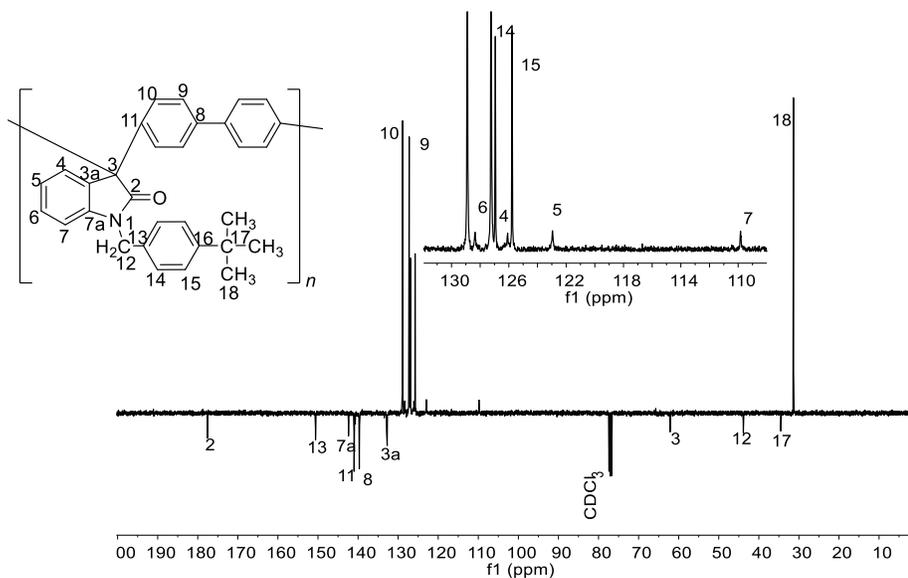


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente a la modificación química **1b**.

Las señales del polímero base están presentes, estas se describieron en el texto correspondiente al polímero **1**.

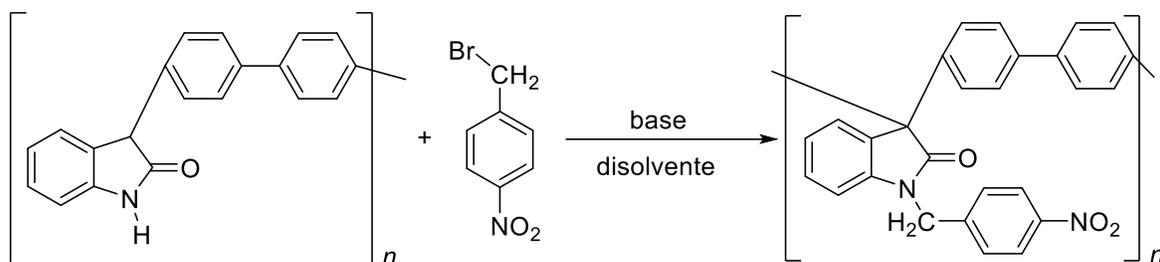
Al observar el espectro de ^1H se observa ausencia de la señal correspondiente al protón del grupo N-H, esto nos indica que sí se llevó a cabo la reacción de sustitución nucleofílica con el modificador.

Además, se observa una señal intensa correspondiente a los CH_3 (H-18) del grupo *tert*-butilo, también se observa la señal correspondiente al grupo metileno (H-12), ambos grupos presentes en el modificador.

En el espectro de ^{13}C se observan las señales correspondientes al anillo aromático del modificador (C-14, C-15) también se perciben las señales correspondientes a metilos y metilenos añadidos a la estructura debido a la modificación (C-18, C-12), y se observa la señal del carbono cuaternario presente en el *tert*-butilo (C-17).

Al analizar los espectros de IR y RMN y no observar las señales correspondientes al enlace N-H, puede decirse que se llevó de manera correcta la modificación total del polímero base.

4.2.3. Modificación polimérica 1c INDICE



Esquema 18. Reacción de modificación química empleando bromuro de 4-nitrobencilo.

Para la primera reacción de modificación química se añaden en un matraz Erlenmeyer, el polímero base y el disolvente. Al observarse la formación de la solución se añade el modificador. Después se añade la base y la reacción da inicio.

Se observa una solución homogénea amarillo-verde, y la presencia de la base en el fondo de matraz. Transcurrido el tiempo se observa una solución amarilla homogénea, posteriormente se observa un cambio de coloración a verde claro y la aparición de turbidez, hay un aumento en la viscosidad.

Antes de precipitar en metanol se observa una solución verde-amarillo claro, al precipitar en metanol se observa una fibra color blanco. Esta fibra se coloca en un sistema de extracción con metanol caliente para su limpieza.

Al manipular el polímero se pierde una pequeña parte de la fibra. El polímero se retira del sistema de extracción, se seca a flujo de aire. Se obtiene un peso de 0.114 g con un rendimiento de 76%. Al realizar una prueba de IR-FT, aun se observa la presencia de la banda N-H en el polímero, lo que nos indica que se obtuvo una modificación parcial.

Se realiza una segunda reacción incrementando la cantidad de modificador y de base. En esta reacción se observa la formación de una solución homogénea color café tenue, posteriormente existe un aumento en la viscosidad de la solución.

Finalmente, se observa una solución heterogénea color amarillo claro y un sólido en el fondo del matraz. Se obtienen 0.123 g de una fibra color blanco-amarillenta, con un rendimiento del 77%.

Las condiciones de reacción utilizadas para la reacción descrita anteriormente se repiten empleando una cantidad mayor de polímero, aumentando el tiempo de reacción, ya que, en ensayos previos, se observó una disminución en el grado de modificación química al realizar la reacción a mayor escala.

Se obtuvieron 1.527 g de fibra color blanco, en algunas zonas se percibe una ligera coloración anaranjada, con un rendimiento del 95%. Debido al alto rendimiento obtenido, se utiliza este lote de polímero para realizar las pruebas de caracterización.

A continuación, se presenta una tabla con las condiciones de reacción utilizadas.

Tabla 7. Condiciones de reacción utilizadas en la modificación química utilizando bromuro de 4-nitrobencilo como modificador.

	P.1 (g) (mmol)	Modif. c (g) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	t	Peso (g)	R %	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.100 (0.355)	0.078 (0.363)	0.049 (0.359)	NMP 2	25h	0.114	76	-	Nula
2	0.101 (0.356)	0.116 (0.538)	0.075 (0.543)	NMP 2	24h	0.123	77	1.56	Parcial
3	1.007 (3.556)	1.156 (5.354)	0.746 (5.400)	NMP 20	48h	1.527	95	1.52	Total

P. 1= peso de polímero 1 en gramos. Modif.= peso del modificador **c** en gramos.

Base= gramos de base utilizados. Dis.=disolvente utilizado en mililitros.

t= tiempo de reacción. T= temperatura de reacción en grados Celsius.

R%= Porcentaje de rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente,

G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Para los experimentos (2) y (3) se añadió un exceso del 50% de modificador y base, a diferencia del primer ensayo que tiene una estequiometría 1:1.

La viscosidad en cada caso cambia, ya que depende de la viscosidad del polímero base y del grado de modificación obtenido.

Después de cada reacción se realizaron pruebas de IR para observar la banda característica de las vibraciones del enlace N-H del polímero.

Se toma el polímero obtenido en el ensayo (3) para realizar las pruebas de caracterización necesarias.

Espectro IR

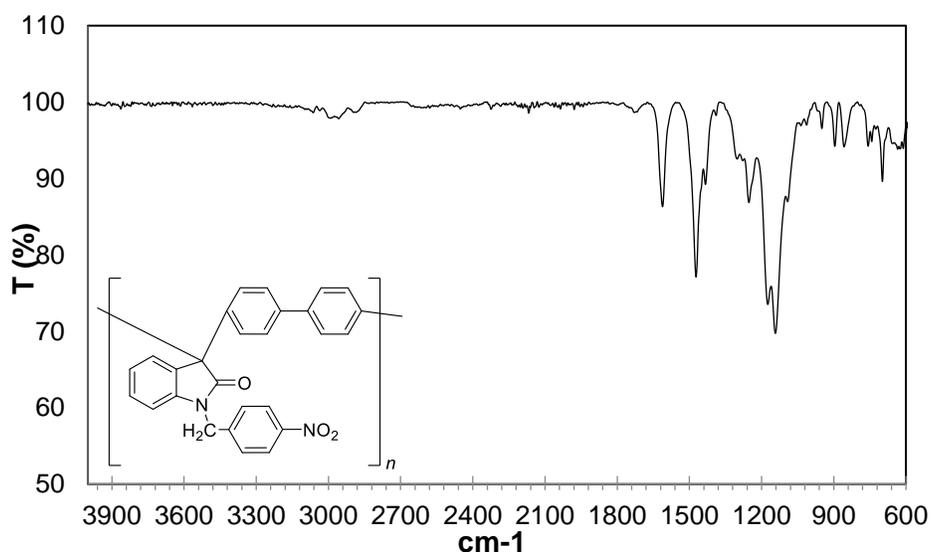


Figura 17. Espectro IR correspondiente a la modificación química **1c**.

En el espectro de IR se observan las bandas características del polímero base. No se observa la banda correspondiente al estiramiento N-H, esto indica la modificación polimérica en ese sitio.

Se observa una banda en 3033 cm⁻¹ correspondiente a los estiramientos de los enlaces C-H aromáticos, también se observa una banda en 2953 cm⁻¹ debido al grupo CH₂ del modificador.

Espectro RMN

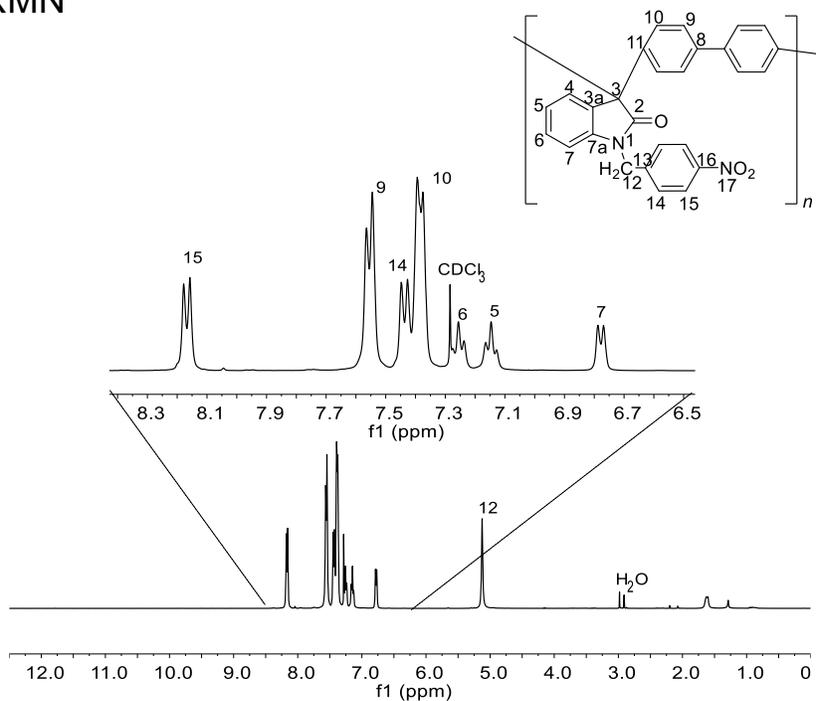


Figura 18. Espectro de RMN ¹H correspondiente a la modificación 1c.

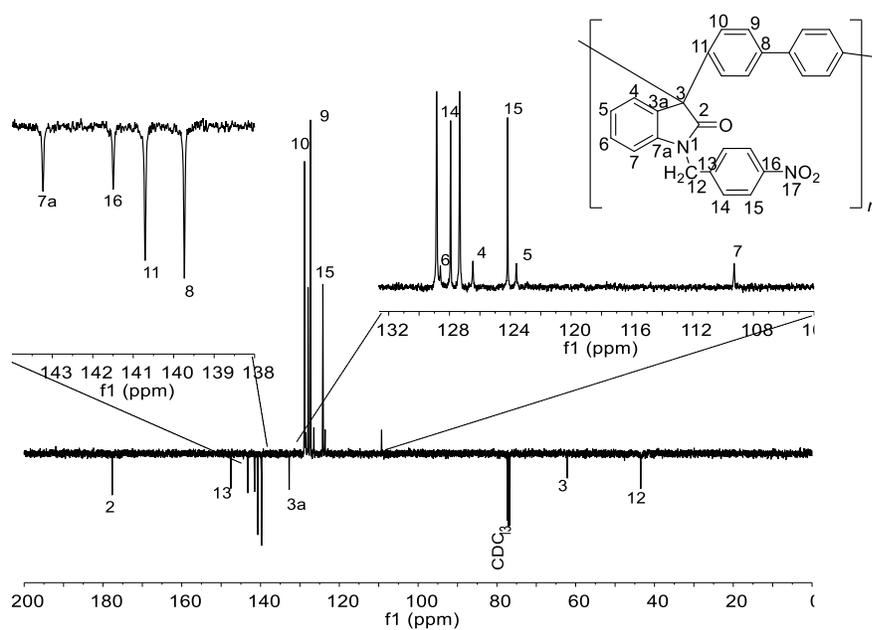


Figura 19. Espectro de RMN ¹³C correspondiente a la modificación 1c.

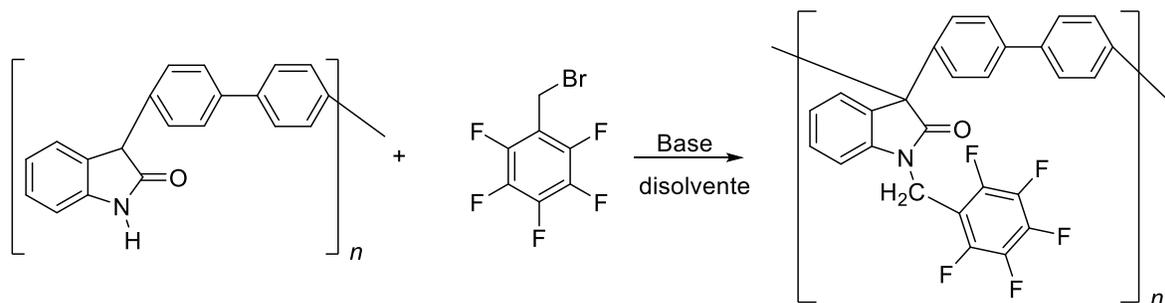
En los espectros de RMN ^1H y ^{13}C pueden observarse bandas similares a las obtenidas en el polímero base. La señal correspondiente al protón del grupo N-H alrededor de 11 ppm no está presente, indicando la completa modificación polimérica. Se observan a señal simple correspondiente al CH_2 del modificador.

También se observa una señal doble correspondiente al C-15 del anillo aromático introducido a la estructura

Esta modificación también se puede comprobar al observar el espectro de ^{13}C . Se observa una señal C-12 correspondiente al metileno, donde aparecen las señales correspondientes a los carbonos del modificador.

Al observar los espectros de IR y RMN y determinar las señales presentes en ambos análisis, se puede afirmar que se llevó a cabo una modificación polimérica total.

4.2.4 Modificación polimérica 1d INDICE



Esquema 19. Reacción de modificación química empleando bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo como modificador.

La reacción se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer, se añadieron 0.101 g (0.358 mmol) de polímero base y 2 mL de NMP. Al formarse la solución polimérica se agregan 0.05 mL (0.327 mmol) de modificador. Posteriormente se agregan poco a poco 0.050 g (0.358 mmol) de carbonato de potasio para que la reacción de inicio. La reacción procede durante 25 horas 15 minutos a temperatura ambiente. Se observa una solución verde claro, al precipitar en metanol se obtiene fibra color blanco, esta se limpia con metanol caliente y se seca a flujo de aire, al pesar se obtienen 0.144 g con un rendimiento de 86%.

Se realiza una prueba de IR y se observa que la banda correspondiente al enlace N-H del grupo oxindol desaparece, esto nos indica que la modificación ha sido completa.

Se realiza una segunda reacción con una cantidad mayor de polímero base. Al terminar las 24 horas se precipita la solución polimérica, se realiza el proceso de limpieza y se realiza una prueba de IR.

En esta prueba se observa que el enlace N-H sigue presente, por lo tanto, se coloca el polímero nuevamente en reacción para completar la modificación, por 24 horas más.

Finalmente se obtienen 1.691 g fibra color blanco, con un rendimiento del 79%. La disminución en el rendimiento se atribuye a que se pierde un poco de polímero durante su manipulación en todo el proceso.

Tabla 8. Condiciones de reacción utilizadas en la modificación química **1d**.

	P.1 (g) (mmol)	Modif.d (mL) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	t	Peso (g)	R (%)	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.101 (0.358)	0.05 (0.357)	0.05 (0.367)	NMP 2	24 h	0.144	86	0.77	total
2	1.00 (3.550)	0.80 (5.347)	0.745 (5.390)	NMP 20	48 h	1.311	79	1.69	total

P. 1= peso de polímero **1** en gramos. Modif.= peso del modificador **d** en gramos.

Base= gramos de base utilizados. Dis.=disolvente utilizado en mililitros.

t= tiempo de reacción. T= temperatura de reacción en grados Celsius.

R%= Porcentaje de rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente, G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

Para la reacción (1) no se utilizó exceso de base y modificador. En la segunda reacción se empleó un exceso del 50% del modificador y de base.

El polímero obtenido de la segunda reacción es tomado para realizar las pruebas de caracterización.

Espectro IR

Se realizan pruebas de IR para monitorear las bandas correspondientes a los enlaces formados durante la reacción de modificación.

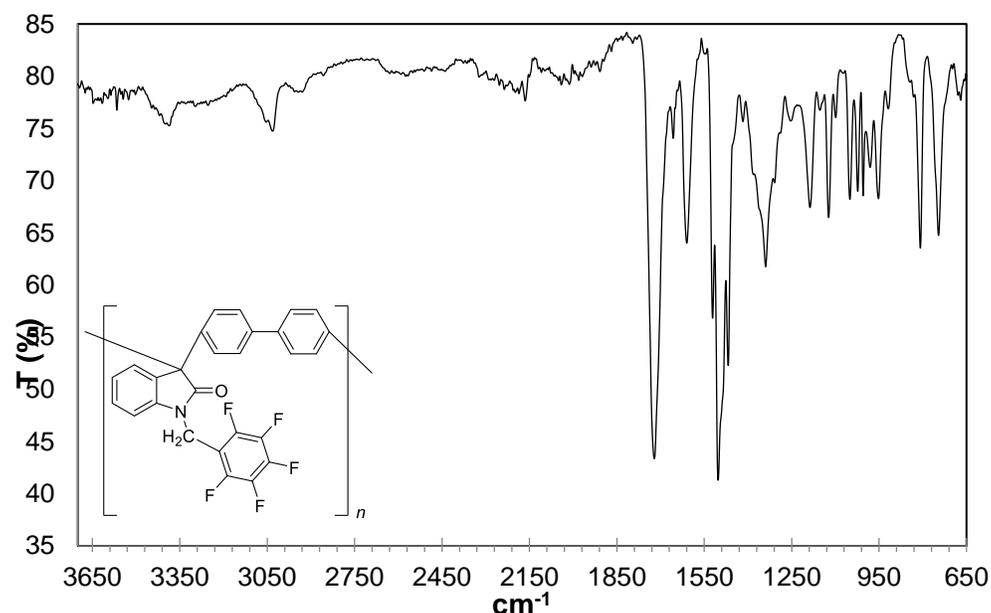


Figura 20. Espectro de IR correspondiente a la modificación química **1d**.

Se observa un espectro de IR con señales resultas. Están presentes las señales correspondientes a los grupos aromáticos del polímero base. No se observa la banda correspondiente al estiramiento N-H, indicándonos una modificación total dentro de la estructura polimérica. Se observa una pequeña banda antes de 3000 cm⁻¹ correspondiente a los estiramientos de metilenos presentes en el modificador.

Las señales correspondientes a los halogenuros presentes en el modificador no son perceptibles debido al alcance del equipo donde se realizaron las pruebas de caracterización.

El espectro de IR no es suficiente para determinar la estructura del polímero, por lo tanto, se realizan pruebas de RMN para confirmar la estructura final del producto obtenido.

Espectro RMN

A continuación, se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F .

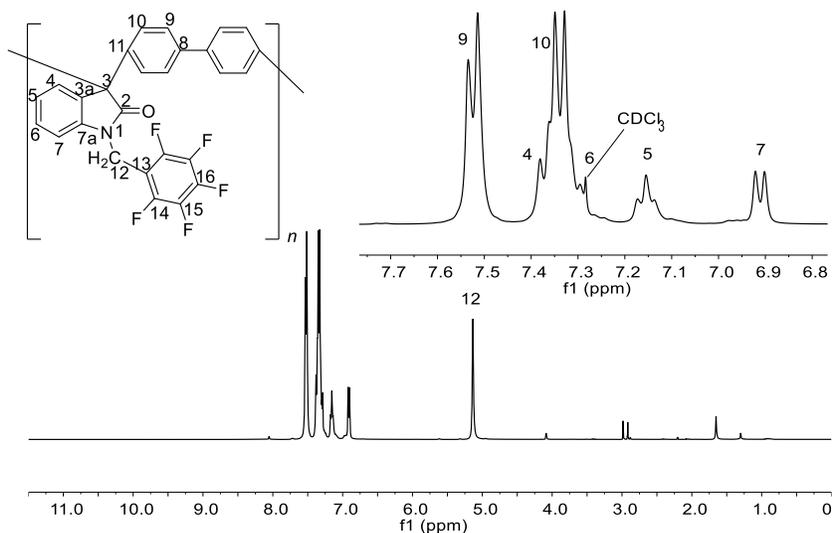


Figura 21. Espectro de RMN ^1H correspondiente a la modificación **1d**.

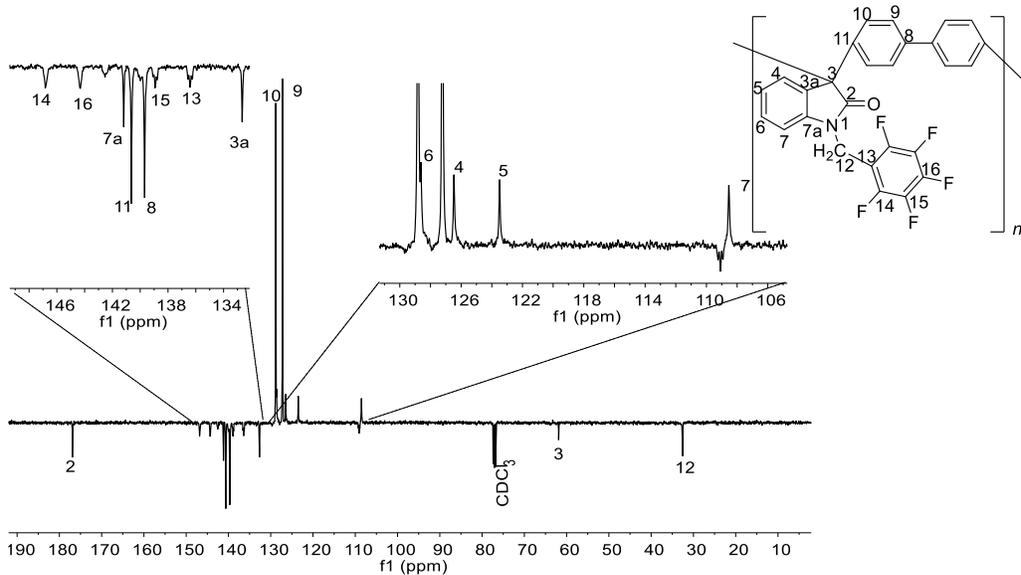


Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente a la modificación **1d**.

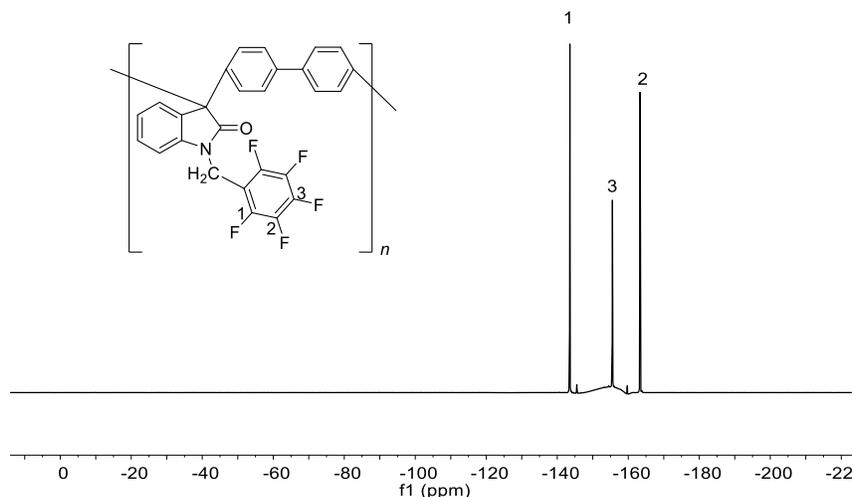
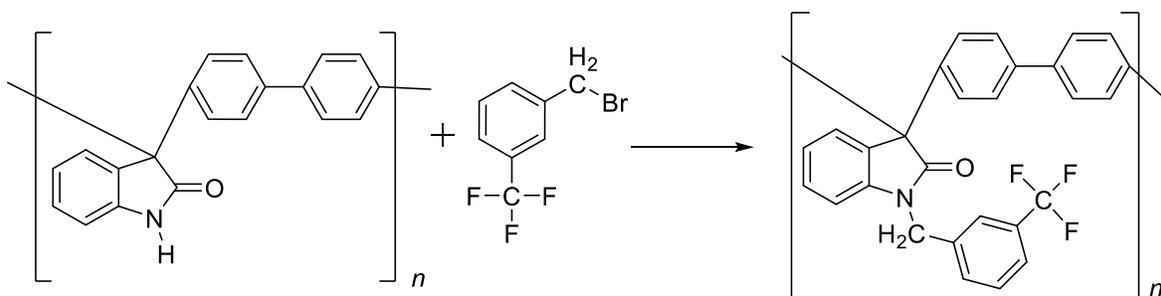


Figura 23. Espectro de RMN ^{19}F correspondiente a la modificación **1d**.

Al analizar los espectros de RMN, se observan señales similares a las del polímero base. La señal correspondiente al protón del grupo N-H desaparece, esto nos indica que se llevó a cabo la modificación polimérica de manera exitosa.

Tanto en el espectro de ^1H como en el de ^{13}C , se observan las señales correspondientes al CH_2 presente en el modificador. El espectro de ^{19}F indica la presencia de flúor en posiciones *-orto*, *-meta* y *-para*. Al analizar los espectros de IR y RMN obtenidos, puede afirmarse la modificación total del polímero **1**.

4.2.5 Modificación polimérica **1e** ÍNDICE



Esquema 20. Reacción de sustitución nucleofílica empleando bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo como modificador.

La reacción se lleva a cabo en un matraz Erlenmeyer, se añaden el polímero base y el disolvente para formar la solución polimérica.

Posteriormente se agrega el modificador y carbonato de potasio para que la reacción inicie, después de unas horas, la solución toma un color verde claro con pequeñas partículas suspendidas color blanco, además de turbidez y aumento de viscosidad de la solución, no existen otros cambios significativos durante el tiempo de reacción.

La reacción se lleva a cabo durante 24 horas, se observa una solución heterogénea color verde con sólido suspendido color blanco.

Al precipitar en metanol, se observa fibra color blanco con algunas zonas color verde muy tenue. La fibra obtenida se limpia en metanol caliente, se seca a flujo de aire y se pesa, obteniendo 0.127 g con un rendimiento de 81%.

Tabla 9. Condiciones de reacción para la modificación polimérica empleando Bromuro de 3-(trifluorometil)benceno como modificador.

	P.1 (g) (mmol)	Modif.e (mL) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	t	Peso (g)	R (%)	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.100 (0.356)	0.083 (0.538)	0.075 (0.538)	NMP 2	24h	0.127	81	0.82	Total
2	1.004 (3.543)	0.830 (5.38)	0.755 (5.463)	NMP 2	48h	1.358	86	1.09	Total

P. 1= peso de polímero 1 en gramos. Modif.= peso del modificador e en gramos.

Base= gramos de base utilizados. Dis.=disolvente utilizado en mililitros.

t= tiempo de reacción expresado en días y horas. T= temperatura de reacción.

R%= Porcentaje de rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente.

G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

Las condiciones para la primera reacción arrojan los resultados esperados, al observar el espectro de IR y RMN se asegura la modificación total del polímero, por lo tanto, estas condiciones se aplican nuevamente para una segunda reacción.

En esta segunda reacción, posterior a la precipitación en metanol y secado a flujo de aire.

Se realiza una prueba de IR y se observa que la modificación no se lleva a cabo por completo, por lo tanto, se coloca la reacción durante 24 horas más bajo las mismas condiciones de reacción.

Se obtiene un peso de 1.358 g con un rendimiento de 86%

Ambos ensayos se realizaron con un exceso de modificador del 50% y a temperatura ambiente.

Se utiliza el polímero obtenido en la segunda reacción para realizar pruebas de caracterización y de separación y permeación de gases.

Espectro IR

En el espectro de IR se observan bandas similares a las obtenidas en el polímero base, correspondientes a los grupos aromáticos. La banda de estiramiento N-H del grupo oxindol desaparece completamente, se observa una señal poco intensa correspondiente al enlace C-H en los anillos aromáticos en 3035 cm^{-1} .

En el espectro IR del polímero base, no era posible observar esta señal debido a la banda correspondiente al enlace N-H, también se observa la banda del estiramiento del grupo carbonilo en 1716 cm^{-1} .

En 1609 cm^{-1} se observa una banda correspondiente al estiramiento C-H, presente en el CH_2 del modificador.

También se observan las bandas en 1326 cm^{-1} y 807 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-F del modificador.

El espectro de IR muestra los grupos funcionales presentes en la estructura.

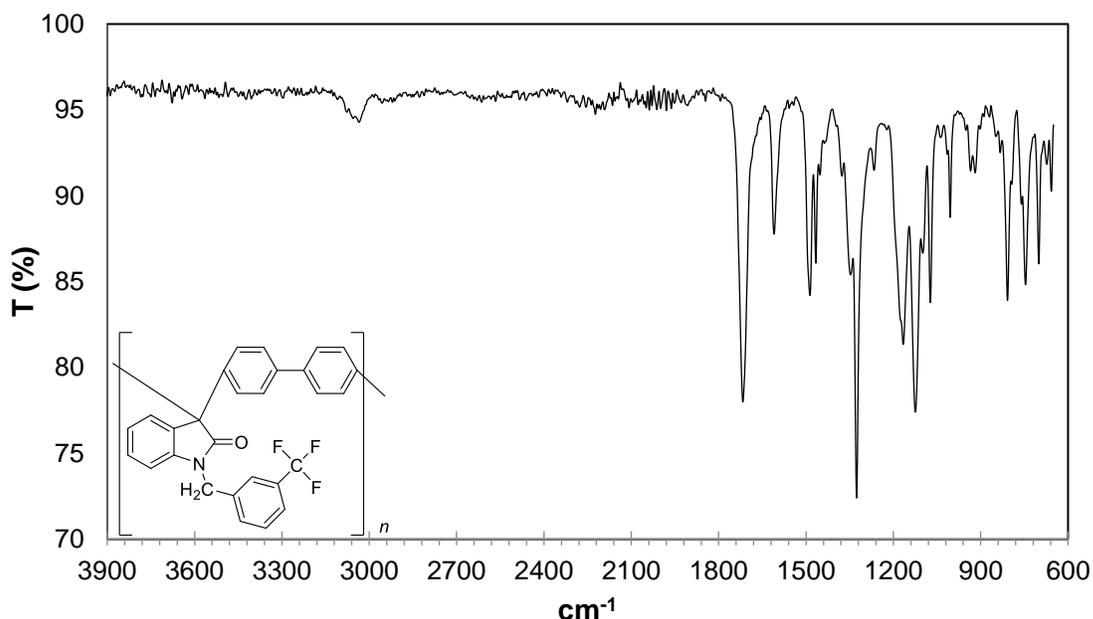


Figura 24. Espectro de IR del polímero **1e**.

Espectro RMN

Con respecto a los espectros de RMN, puede observarse un comportamiento similar al del polímero base, se encuentran las señales correspondientes a los anillos aromáticos del bifenilo y el anillo aromático de la isatina.

Se observa la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo N-H alrededor de 11 ppm (^1H). Así como la aparición de las señales del modificador, presentes en la región aromática, además de las señales correspondientes al metilo (C-12), y al carbono cuaternario del grupo- CF_3 unida al grupo aromático en el modificador (C-19).

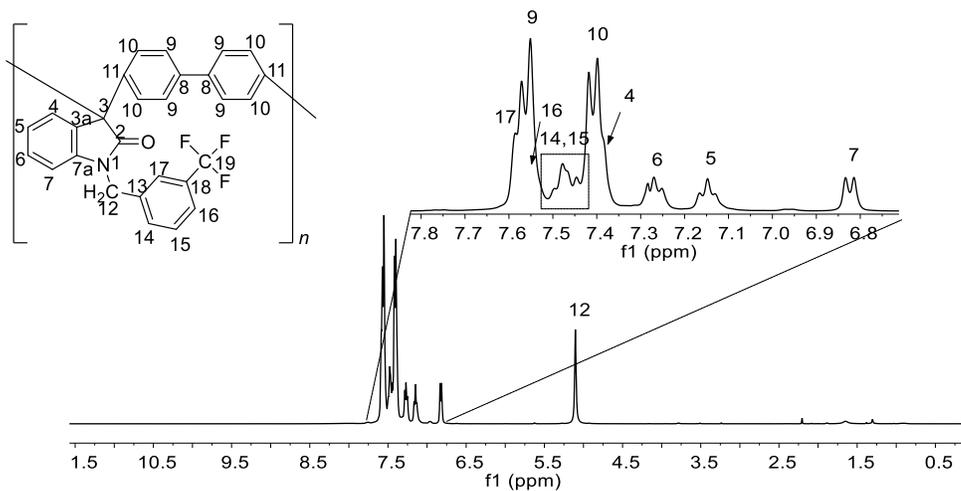


Figura 25. Espectro de RMN ^1H correspondiente a la modificación **1e**.

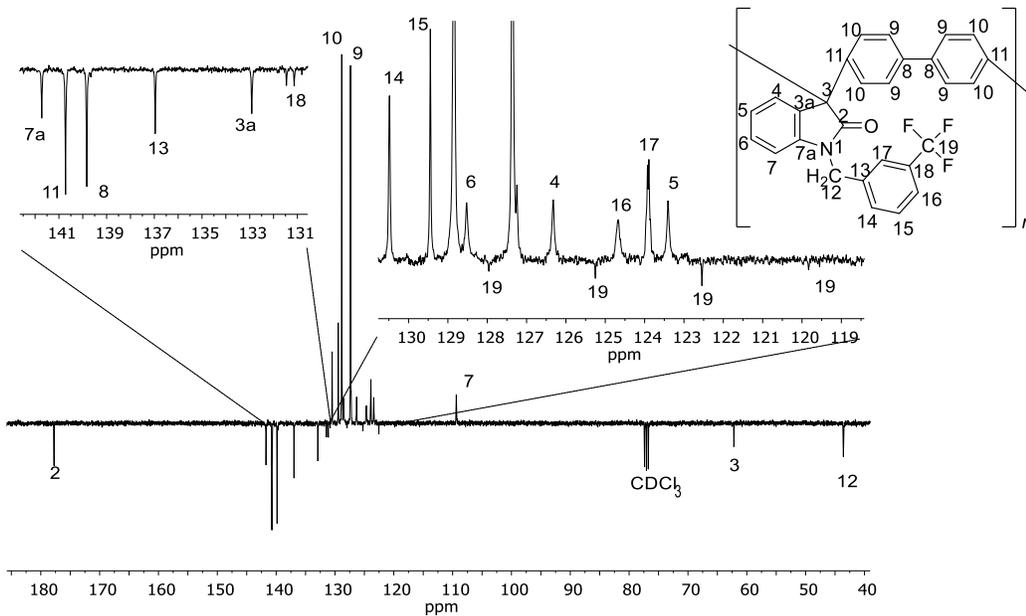


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente a la modificación **1e**.

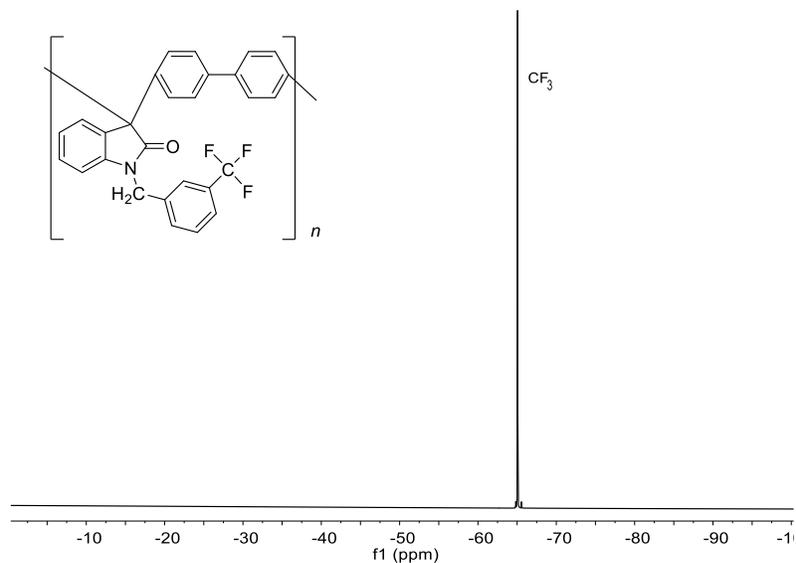


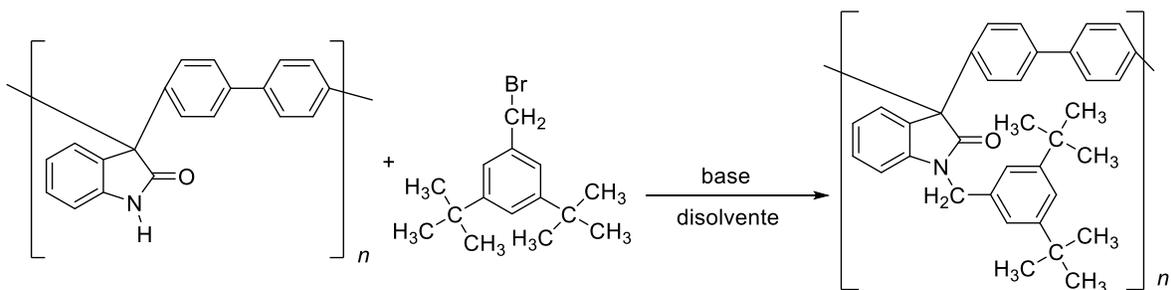
Figura 27. Espectro RMN ^{19}F correspondiente al polímero **1e**.

Finalmente, en el espectro ^{19}F se observa la presencia del grupo trifluorometilo en el polímero, mostrando una señal simple intensa debida a los tres fluoruros que se encuentran enlazados a un solo carbono.

Al analizar los espectros obtenidos puede afirmarse que se llevó a cabo una modificación polimérica total.

4.2.6 Modificación polimérica **1f** INDICE

Se emplea este monómero como modificador puesto que es un grupo voluminoso, se espera tener mejores resultados que los obtenidos con la modificación con bromuro de neopentilo.



Esquema 21. Reacción de modificación química del polímero base empleando bromuro de 3,5-di-*tert*-butilbencilo como modificador.

Se añade polímero base y disolvente en un matraz Erlenmeyer para formar la solución polimérica, posteriormente se agrega el modificador, se esperan unos minutos a que el modificador se incorpore en la solución, ya que este es sólido. Finalmente, se vierte la base para dar inicio a la reacción.

Se observa una solución heterogénea color verde claro con turbidez y un sólido suspendido color blanco, además de un aumento de viscosidad. La reacción no sufre cambios de color durante el tiempo de reacción, la cantidad de sólido suspendido aumenta conforme pasa el tiempo. La reacción tiene una duración de 24 horas, a temperatura ambiente.

La solución se precipita en metanol, se observa fibra color blanco. La fibra se limpia en un sistema de extracción con metanol caliente, pasadas 8 horas de limpieza se deja secar a flujo de aire, finalmente se pesa obteniendo 0.165 g de fibra color blanco con un rendimiento del 93%

Se realizan pruebas de IR-FT y se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo N-H. Al tener un rendimiento de reacción aceptable, se emplean estas condiciones de reacción para realizar una segunda modificación con una mayor cantidad de polímero base.

Para esta segunda reacción, posterior a su precipitación en metanol, limpieza en metanol caliente y secado a flujo de aire, se realiza una prueba de IR-FT.

Al no observar la completa desaparición de la banda del grupo N-H, la modificación no se llevó a cabo por completo y se coloca el polímero nuevamente bajo las condiciones de reacción descritas en la tabla 10, durante 24 horas más.

Posterior a esta reacción, el polímero se precipita nuevamente en metanol obteniendo una fibra color blanco con algunas zonas con una ligera coloración verde. Se coloca en un sistema de extracción con metanol para su limpieza durante 8 horas y posteriormente se coloca en secado a flujo de aire.

Finalmente, se obtienen 1.527 g de fibra, dando un rendimiento del 88%. Este rendimiento de menor valor, obtenido en el experimento 2, se atribuye a la pérdida de producto durante su manipulación a lo largo del proceso.

A continuación, se muestra una tabla con las condiciones empleadas.

Tabla 10. Condiciones de reacción para la modificación polimérica empleando bromuro de 3,5-di-*tert*-butilbencilo como modificador.

	Polímero 1 (g) (mmol)	Modificador f (g) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	Tiempo	Peso (g)	R (%)	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.102 (0.362)	0.160 (0.585)	0.075 (0.549)	NMP 2	24 h	0.165	93	0.95	Total
2	1.006 (3.551)	1.556 (5.495)	0.746 (5.40)	NMP 20	48 h	1.527	88	1.52	Total

Dis.=disolvente utilizado en mililitros. Base= gramos de base utilizados. R%= Porcentaje de rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente, G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

Espectro IR

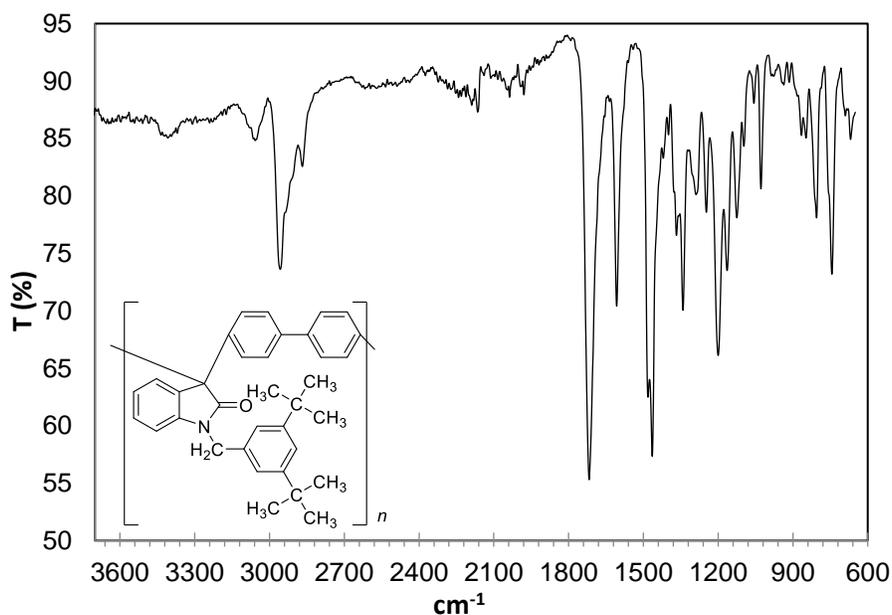


Figura 28. Espectro de IR del polímero **1f**.

En el espectro de IR se observan bandas similares a las que se obtuvieron en el espectro del polímero base, correspondientes a los grupos aromáticos del bifenilo y de la isatina.

La desaparición de la banda de estiramientos N-H, indica que sí se llevó a cabo la modificación química del polímero, ya que este es el sitio donde ocurre el enlace con el modificador.

Se observa una banda poco intensa en 3030 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos de los C-H aromáticos, una banda intensa en 2960 cm^{-1} correspondiente a los CH_3 , y una banda en 2865 cm^{-1} correspondiente a los CH_2 .

También se observa una banda intensa y delgada en 1717 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo.

Para confirmar la modificación polimérica se realiza el análisis de RMN ^1H y ^{13}C correspondientes.

Espectros RMN

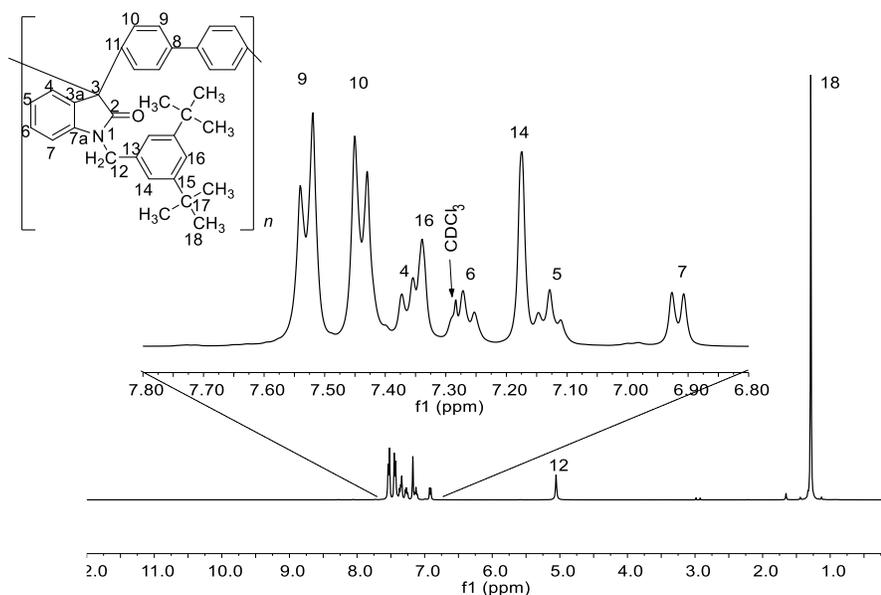


Figura 29 Espectro de RMN ^1H del polímero **1f**.

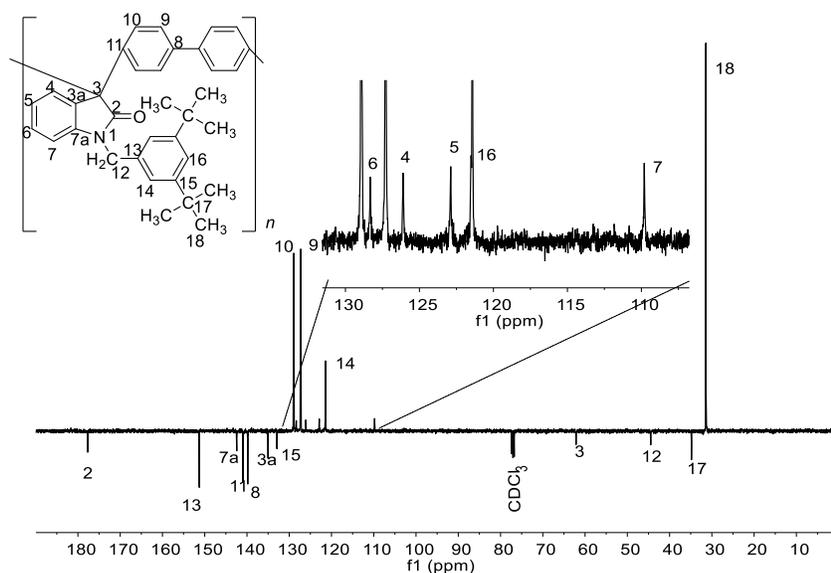


Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C del polímero **1f**.

Al analizar el espectro ^1H se observan las señales correspondientes al polímero base. La señal correspondiente al enlace N-H desaparece, confirmando la modificación polimérica.

Se observan dos señales simples del grupo modificador, el más intenso corresponde a los grupos CH_3 y el otro corresponde al grupo CH_2 . Otras señales pueden verse en la región de compuestos aromáticos.

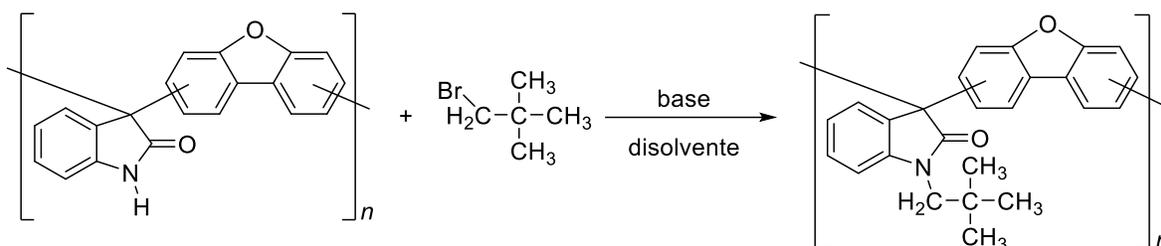
Esta información puede corroborarse con el espectro de ^{13}C , donde también se pueden ver los carbonos cuaternarios correspondientes al modificador.

Al analizar los espectros de IR y RMN se confirma la modificación total del polímero.

4.2.7 Modificación polimérica 2a INDICE

Al observar los resultados favorables obtenidos con el poli(oxindolilidenbifenileno) modificado con bromuro de neopentilo, se realiza la modificación de otra estructura polimérica.

En estudios recientes esta estructura muestra buen desempeño en el campo de membranas de separación y permeación de gases, se espera que al añadir el grupo neopentilo a la estructura, se muestre una mejoría en las propiedades de transporte.



Esquema 22. Reacción de modificación química empleando bromuro de neopentilo como modificador.

La reacción se lleva a cabo en un matraz Erlenmeyer. Se agrega el polímero base, disolvente y el modificador.

El matraz se coloca en un baño de aceite, la temperatura inicial es de 120 °C. Se esperan unos minutos a que se forme la solución polimérica. Posteriormente se añade la base para que la reacción de inicio. Se observa una solución homogénea, color amarillo fuerte, translúcida. Transcurrido el tiempo se observa la precipitación de un sólido y se observa aumento de viscosidad.

Durante las siguientes horas no hay un cambio significativo en el aspecto. Finalmente, se precipita la reacción en metanol. Se obtiene un polvo color blanco y una solución blanca que presenta turbidez.

Al ser muy fino el producto obtenido, este se filtra al vacío. Se deja secar a flujo de aire. Se obtienen 0.200 g.

El bajo peso y el espectro de IR del producto obtenido, nos arroja que no se llevó a cabo modificación polimérica o que esta se llevó a cabo en pocos sitios del polímero.

Se realiza una segunda reacción aumentando los excesos de modificador y base, el tiempo de reacción y la temperatura. Los resultados no son favorables, arrojando resultados similares a los obtenidos en el experimento anterior, por lo tanto, se cambian las condiciones para una tercera reacción. En esta última reacción se utiliza hidróxido de sodio como base y se aumenta el tiempo de reacción.

Se obtiene una fibra color amarillo, rígida. Es puesta en extracción con metanol caliente. Posteriormente se deja secar a flujo de aire. Se pesa, obteniendo 0.630 g de polímero con un rendimiento del 84%.

Tabla 11. Condiciones de reacción para la modificación con bromuro de neopentilo.

	P. 2 (g) (mmol)	Modif.a (mL) (mmol)	Base (g) (mmol)	Dis. (mL)	t	T (°C)	Peso (g)	R (%)	η_{inh} (dL/g)	G.M.
1	0.200 (0.675)	0.077 (0.609)	K ₂ CO ₃ 0.074 (0.539)	DMSO 6	6h	115-124	0.200	-	-	Nula
2	0.202 (0.679)	0.130 (1.028)	K ₂ CO ₃ 0.120 (0.868)	DMSO 6	120 h	80-90	0.181	-	-	Nula
3	0.604 (2.033)	0.390 (3.085)	NaOH 0.125 (3.140)	DMSO 18	168 h	90-80	0.630	84	0.92	Total

P.2= peso de polímero 2 en gramos. Modif.= peso del modificador a en gramos.

Base= gramos de base utilizados. Dis.=disolvente utilizado en mililitros.

t= tiempo de reacción. T= temperatura de reacción en grados Celsius.

R%= Porcentaje de rendimiento de la reacción, η_{inh} = viscosidad inherente,

G.M.= Grado cualitativo de modificación verificado por IR-FT.

El hidróxido de sodio le otorgó una mayor reactividad al medio, haciendo posible que la reacción se lleve a cabo. El tiempo también fue un factor que hizo posible la completa modificación química. El polímero realizado en el ensayo número 3 fue utilizado para realizar pruebas de caracterización. A continuación, se muestran los resultados de las pruebas.

Espectro IR

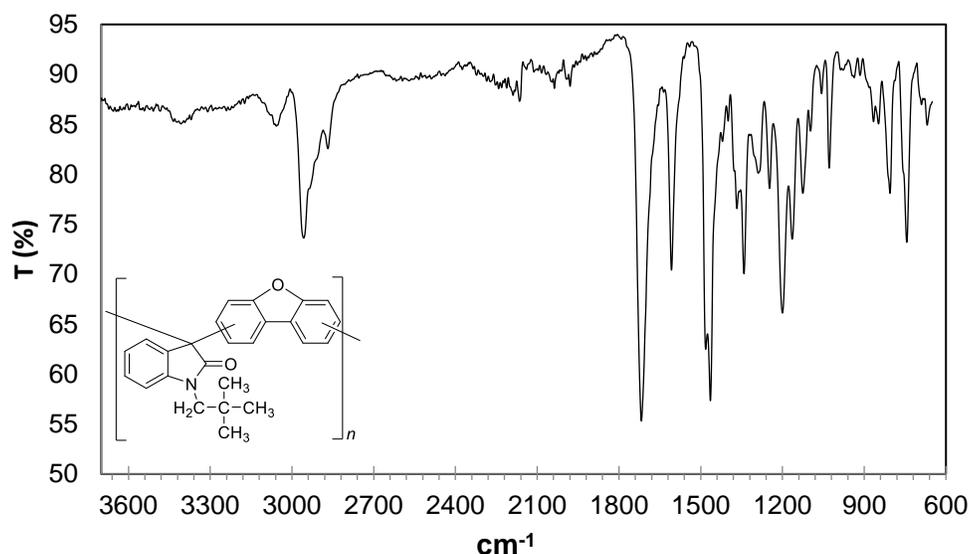


Figura 31. Espectro IR-FT correspondiente al polímero **2a**.

En 3090 cm^{-1} se encuentran los estiramientos $\text{C}-\text{H}$ aromáticos, en 1717 cm^{-1} estiramientos $\text{C}=\text{O}$, en 743 cm^{-1} flexiones $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano del anillo aromático *orto*-di-sustituido.

Del fragmento dibenzofurano se observan en 1200 cm^{-1} estiramientos $\text{C}-\text{O}$, en 805 cm^{-1} flexiones $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano de los anillos aromáticos 1,2,4-tri-sustituidos.

En 2956 y 2868 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento de metilos y metilenos del grupo neopentilo.

Al tener una isomería en el polímero, se realiza el espectro de RMN ^{13}C para confirmar la modificación del polímero y completar la caracterización de éste.

Espectro ^{13}C RMN.

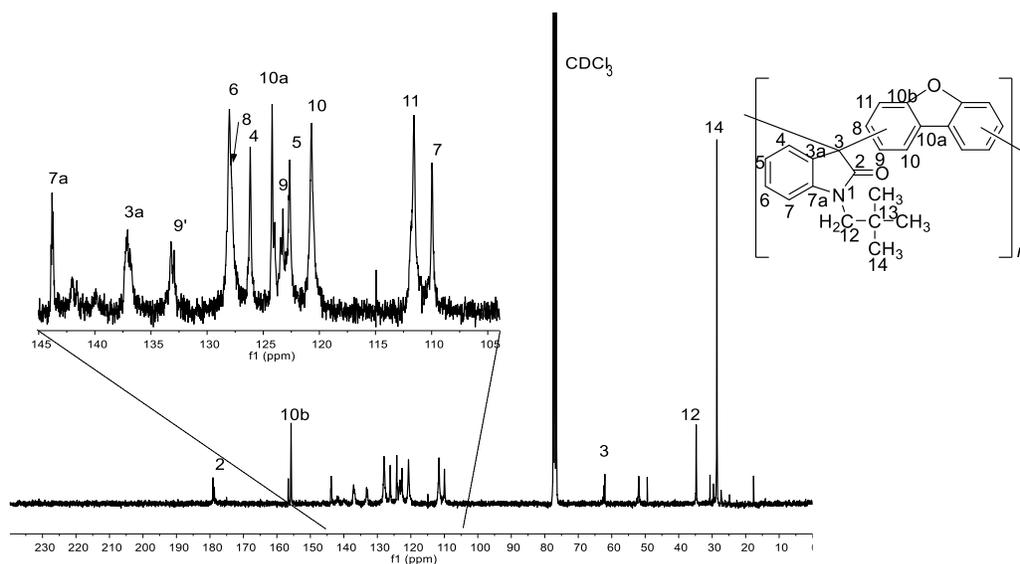


Figura 32. Espectro RMN ^{13}C correspondiente al polímero **2a**.

En el espectro de carbono se observa isomería a lo largo de la cadena principal del polímero.

Hubo señales anchas y el número total de ellas corresponde a más de una posición de sustitución sobre el fragmento dibenzofurano. Para cada carbono C-8 y C-9 se espera observar dos señales (con una diferencia evidente en sus desplazamientos químicos), una para el C-H y otra para el carbono cuaternario. Se observa la presencia del grupo modificador en C-14 y C-12. Al observar los espectros de IR y de RMN ^{13}C , se puede confirmar la modificación química total del polímero, ya que las señales correspondientes al grupo N-H no son perceptibles.

4.3 Propiedades y aplicaciones de los polímeros sintetizados INDICE

Las propiedades físicas y químicas de los materiales, en este caso de los polímeros sintetizados, son de gran importancia, ya que, al conocer estas propiedades es más sencillo encontrar una aplicación para estos materiales.

Por lo tanto, debemos conocer la solubilidad y el comportamiento térmico de los polímeros sintetizados.

A continuación, se presentan las estructuras de los polímeros analizados.

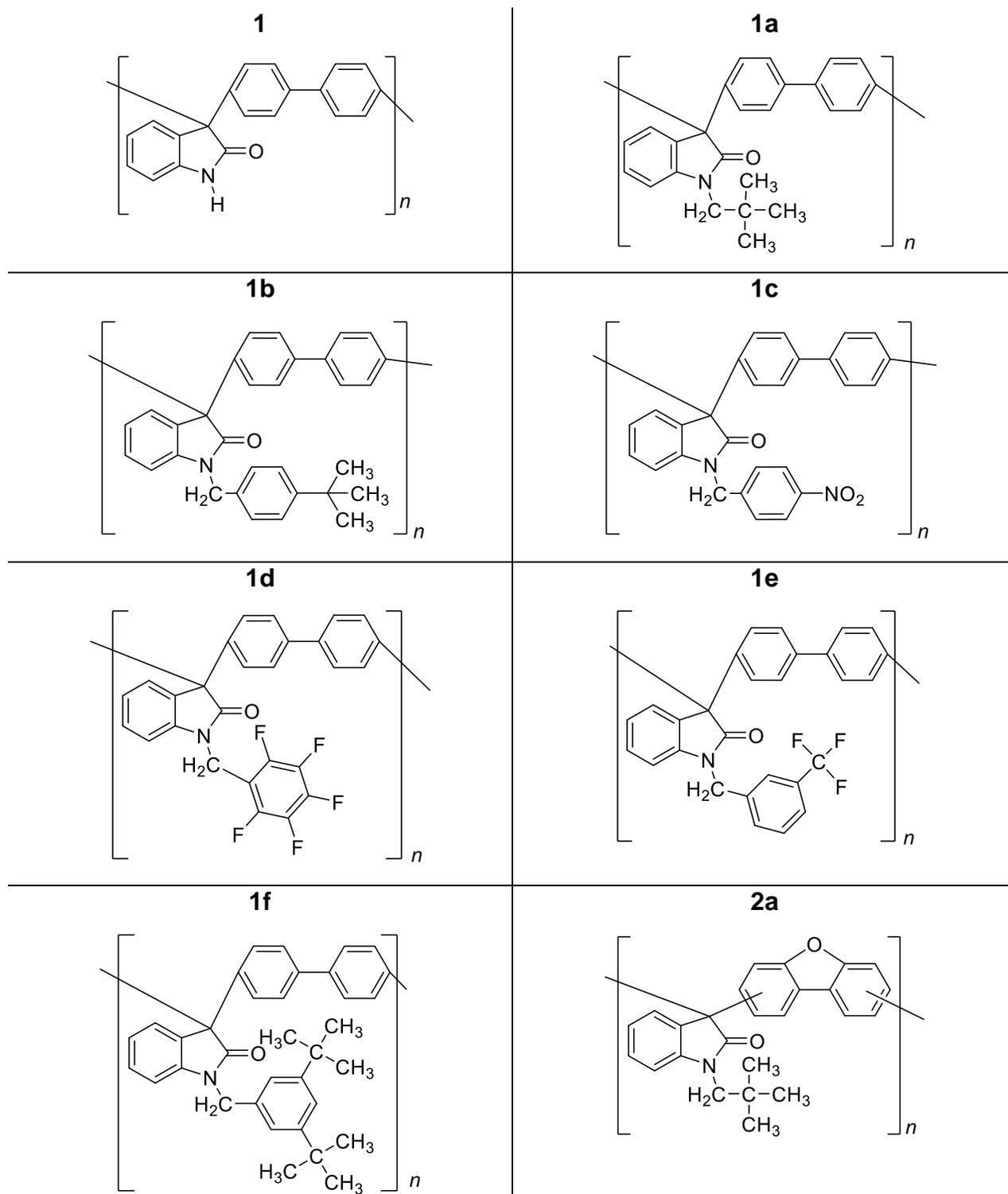


Figura 33. Estructuras de los polímeros sintetizados.

4.3.1 Pruebas de solubilidad INDICE

Los polímeros modificados se sometieron a pruebas cualitativas de solubilidad. Gran parte de los polímeros son solubles en disolventes orgánicos clorados y apróticos. El polímero **1** no es soluble en disolventes como cloroformo y diclorometano, debido a la presencia del grupo N-H. Después de la modificación química, el enlace N-H desaparece, y las estructuras modificadas presentan solubilidad en disolventes halogenados como el CHCl₃ y el CH₂Cl₂.

Tabla 12. Solubilidad de polímeros lineales modificados.

Disolvente	Polímeros							
	1	1a	1b	1c	1d	1e	1f	2a
CH ₂ Cl ₂	-	+	+	+	+	+	+	-
CHCl ₃	-	+	+	+	+	+	+	+
H ₂ SO ₄	+	+↑	-	-	-	-	-	+
DMF	+	+	+	+	-	+	+	+
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+
DMAc	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	+↑	-	+↑	+	-	-	-	-
Dioxano	-	+	+	-	+	+	+	-
THF	-	+	+	-	+	+	+	+
Ciclohexanona	+	+	+	+	+	+	+	+

Clave: (+) soluble a temperatura ambiente, (-) insoluble, (+↑) soluble con calentamiento.

Debido a que los polímeros modificados son solubles en cloroformo, este disolvente se emplea en la formación de películas para realizar pruebas de separación y permeación de gases. Para la formación de membranas, se utilizó la técnica de evaporación de disolvente. Con base en, la flexibilidad observada de las películas poliméricas y los altos valores de viscosidad medidos, se puede decir que los polímeros son de alta masa molecular.

4.3.2 Propiedades térmicas de los polímeros modificados ÍNDICE

Al realizar los análisis termogravimétricos de los polímeros sintetizados, se determina que estos materiales funcionales presentan buena estabilidad térmica. Todos los polímeros sintetizados presentan una temperatura de descomposición inicial (T_D) (onset) por arriba de los 354 °C en aire y 372 °C en nitrógeno. La tabla 13 muestra los resultados obtenidos de las propiedades térmicas. Los termogramas se presentan en la sección anexos.

Tabla 13. Propiedades térmicas de los polímeros lineales modificados.

Clave de polímero	T_D (onset) (°C)	
	Aire	Nitrogeno
1	509	548
1a	434	535
1b	387	474
1c	371	372
1d	404	439
1e	370	506
1f	354	516
2a	523	527

Los resultados mostrados resultan de gran interés, ya que los polímeros sintetizados a partir de métodos tradicionales no presentan valores tan altos de estabilidad térmica.

Los polímeros sintetizados, además de presentar alta estabilidad térmica, son solubles en disolventes orgánicos comunes, que los hace fáciles de procesar.

4.3.3 Propiedades de transporte ÍNDICE

Debido a sus múltiples aplicaciones, el desarrollo de membranas poliméricas ha sido de gran importancia en las últimas décadas. La búsqueda de nuevos polímeros con la capacidad de formar membranas, y que al mismo tiempo tengan propiedades atractivas como alta permeabilidad, selectividad y estabilidad, sigue siendo un amplio campo de investigación.

Los polímeros sintetizados en este trabajo, tienen características que los hacen buenos candidatos para la formación de membranas. Los materiales se disolvieron en cloroformo y se realizaron membranas a partir de la técnica de evaporación de disolventes. Las películas resultantes fueron sometidas a pruebas para observar su desempeño en el área de separación y permeación de gases. Los valores obtenidos pueden observarse en la tabla 14.

Tabla 14. Valores de permeabilidad y selectividad de las membranas formadas a partir de los polímeros modificados.

Polímero	Permeabilidad (Barrer)						Selectividad ($\alpha_{A/B}$)		
	P_{He}	P_{H_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CH_4}	P_{CO_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
1	-	80	11.4	2.3	2.6	68	4.8	26	28.6
1a	103.5	154.0	22.7	5.5	7.4	117.7	4.1	15.8	21.3
1b	60	95	17	4.2	6.2	101	3.9	16.2	23.6
1c	18.9	28.3	3.3	0.9	1	16.6	3.6	16.7	17.6
1d	53	64	10.9	2.9	2.5	88	3.6	35.7	29.6
1e	39	48	7.2	1.7	2.1	35	4.2	16.6	20.4
1f	74.4	113	22.2	5.7	9.5	99.8	3.9	10.4	17.4
2	70.7	103.9	9.8	1.8	1.5	49.4	5.4	32.9	27.4
2a	144.1	206.0	25.4	5.3	5.7	124.1	4.8	21.8	23.4

En las Figuras 34-36 se presentan, mediante el diagrama de Robeson, los desempeños de las membranas elaboradas con los polímeros modificados.

La línea trazada en color rojo se conoce como *límite superior de Robeson* y vincula los materiales más permeables conocidos en el año 2008, a una selectividad dada [39]. Los resultados presentados son para los pares de gases H₂/CH₄, H₂/N₂ y CO₂/CH₄.

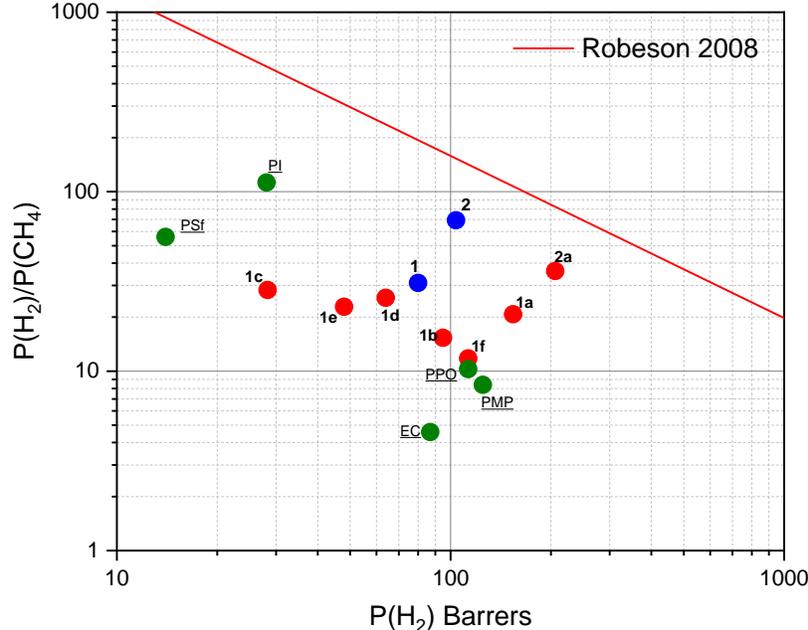


Figura 34. Diagrama de Robeson para el par de gases H₂/CH₄.

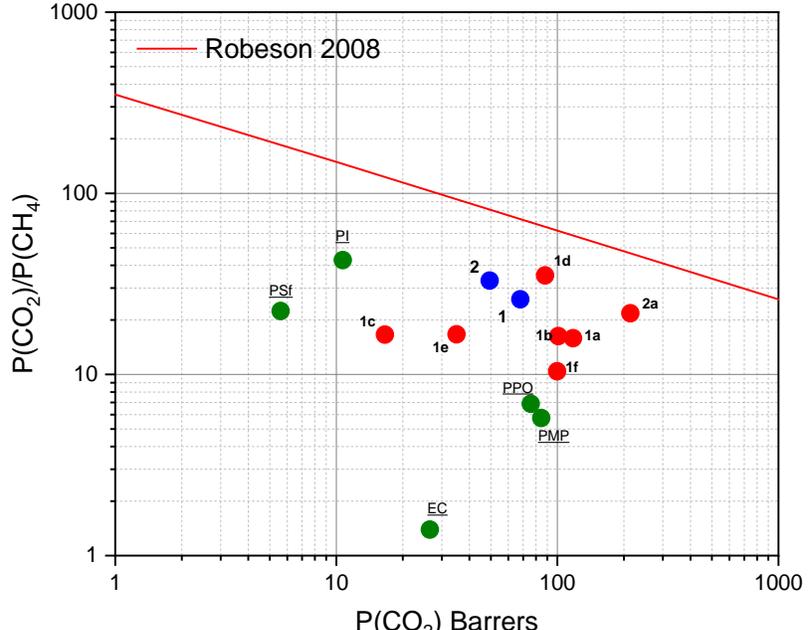


Figura 35. Diagrama de Robeson para el par de gases CO₂/CH₄.

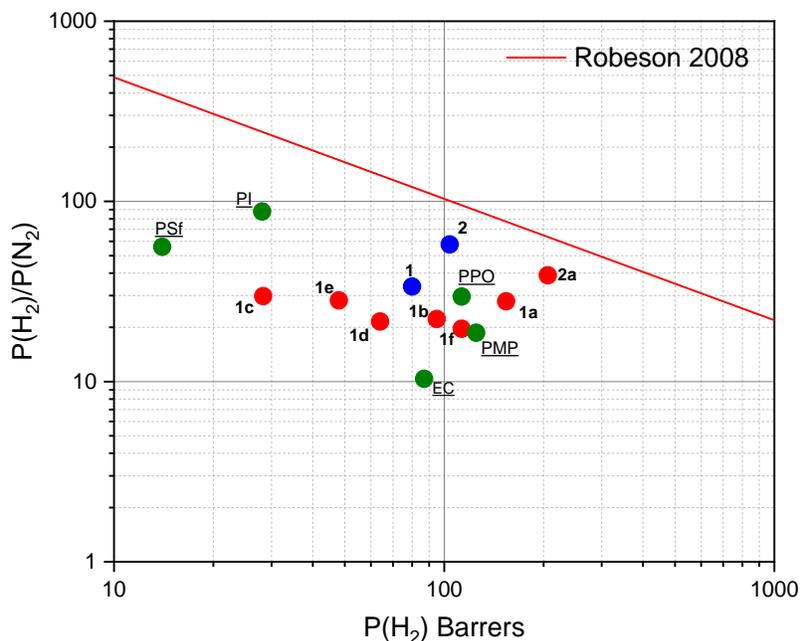


Figura 36. Diagrama de Robeson para el par de gases H₂/N₂.

Los cambios estructurales entre los polímeros consisten en diferentes sustituyentes sobre el nitrógeno del fragmento oxindol. Los polímeros sin modificación pueden observarse como puntos color azul, los polímeros que fueron modificados se observan como puntos color rojo.

Se puede observar cómo ciertos sustituyentes produjeron cambios interesantes de permeabilidad y selectividad. Por ejemplo, todos los sustituyentes que contaron con el grupo *tert*-butilo (**1a**, **1b**, **1f**, **2a**) produjeron un aumento de permeabilidad y una disminución de selectividad sobre el polímero base, para los tres pares de gases.

Del total de 7 modificaciones realizadas, solo en los casos donde se contó con el componente estructural *tert*-butilo se produjo aumento en el valor de permeación del polímero base (con excepción de **1d** para CO₂/CH₄). La mejor combinación permeabilidad-selectividad se observó para **1a**, con un incremento en el valor de permeación del 92.5% y una disminución de selectividad del 33% y 17% para los pares de gases H₂/CH₄ y H₂/N₂, respectivamente.

Todo grupo o fragmento estructural que dificulta el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, contribuye a la generación de volumen libre y, por lo tanto, de mayores valores de permeación en las membranas del polímero.

En este sentido, se ha reportado que la incorporación de enlaces C-F o grupos CF₃ puede conducir a una disminución en la densidad de empaquetamiento de las membranas poliméricas [40]. Sin embargo, para ambos casos, **1d** y **1e**, hubo disminución tanto en permeabilidad y selectividad, pese a contar con los componentes estructurales CF₃ y C-F, respectivamente.

Es probable que esto se pueda atribuir, en parte, a la presencia del grupo bencilo, con el que las cadenas poliméricas pudieran no tener dificultad para lograr un buen ordenamiento y, por consiguiente, un buen empaquetamiento.

Al analizar el comportamiento de **1b** hacia **1a**, la diferencia estructural entre sus unidades constitucionales repetitivas consiste de cambiar un grupo bencilo por un grupo metileno, lo que resulta en un incremento simultáneo de permeabilidad y selectividad en la membrana polimérica. El valor de permeación aumenta en un 62% y la selectividad incrementa en 35% y 25% para los pares de gases H₂/CH₄ y H₂/N₂, respectivamente.

Ya que los mejores resultados se obtuvieron de la modificación con bromuro de neopentilo, se empleó este modificador para realizar la reacción de sustitución nucleofílica sobre una estructura que presenta buenas propiedades de separación y permeación de gases (**2**). Las propiedades de separación y permeación de este polímero pueden verse en la tabla 14.

El polímero se modifica en el grupo N-H del fragmento oxindol (**2a**), arrojando un comportamiento similar al de **1a**, con un incremento en el valor de permeación del 98% y una disminución de selectividad del 48% y 32% para los pares de gases H₂/CH₄ y H₂/N₂, respectivamente.

Por último, con base en los resultados presentados, el grupo NO_2 no es un componente estructural deseable en este tipo de sustituciones, puesto que con el polímero **1c** se obtuvieron los menores valores de permeación (Figuras 34-36).

Se observa en las figuras 34-36, valores de distintos polímeros comerciales como la polisulfona (PSf), poliimida (PI), poli(óxido de fenileno) (PPO), polimetilpenteno (PMP) y etilcelulosa (EC).

Se destacan los valores de los polímeros modificados con el bromuro de neopentilo (**a**) ya que mostraron mejores combinaciones de permeación/selectividad (**1a**, **2a**) que los polímeros comerciales. El resto de los polímeros mostraron datos dentro del rango de valores de permeación/selectividad de los polímeros comerciales [41].

Capítulo 5. Conclusiones INDICE

Se obtuvo de manera exitosa el poli(oxindolilidenbifenileno) con altos rendimientos, a partir de una reacción de polihidroalquilación catalizada con el superácido TFSA.

Se encontraron condiciones favorables de reacción para la modificación total del grupo N-H presente en el poli(oxindolilidenbifenileno), con 6 diferentes modificadores: bromuro de 4-(*tert*-butil)bencilo, bromuro de 4-nitrobencilo, bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo, bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo, bromuro de 3,5-di-*tert*-butilbencilo y bromuro de neopentilo.

En total, se sintetizaron mediante post-modificación 7 nuevos polímeros de estructura no reportada previamente, de alto peso molecular, y de alta estabilidad química y térmica. Fueron solubles en disolventes orgánicos comunes y tuvieron la capacidad de formar películas flexibles y transparentes.

Mediante la caracterización de los polímeros por espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, se confirmó la incorporación de los modificadores a las cadenas poliméricas.

También se confirmó que la sustitución nucleofílica ocurrió de manera total sobre los polímeros, es decir, en los espectros de IR y RMN ¹H no se percibieron las señales características del grupo N-H.

Se elaboraron películas de los 7 nuevos polímeros y fueron evaluados como membranas de separación y permeación de gases. Los polímeros modificados con bromuro de neopentilo **1a** y **2a** arrojaron los mejores resultados, con incrementos de permeación del 92.5% y 98%, respectivamente. Estos polímeros y el modificador serán considerados para futuras investigaciones.

Capítulo 6. Bibliografía INDICE

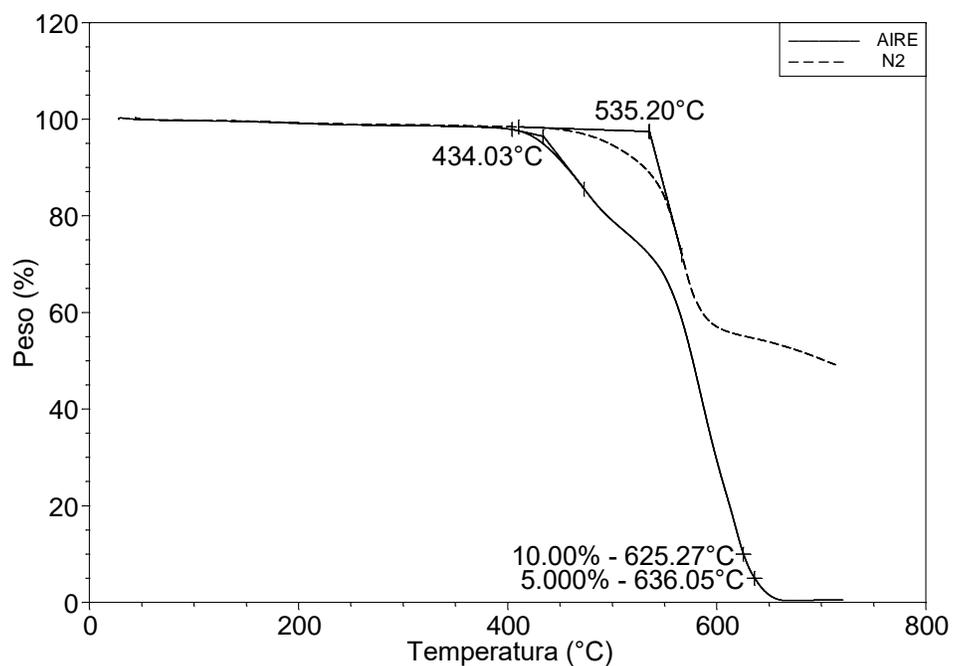
1. Carraher, C. E., Polymer Chemistry, CRC press Taylor & Francis Group: Florida, 2008.
2. Odian, G., Principles of Polymerization, JohnWiley and Sons: New York, 2004.
3. Teegarden, D.M., Polymer Chemistry: introduction to an indispensable Science, National Science Teachers Association, 2004.
4. Chanda, M., Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach, CRC PRESS, Florida, 2006.
5. Hiemenz, P.C., Polymer Chemistry: The Basic Concepts, Marcel Denkker INC, New York, 1984.
6. Bovey, F.; Winslow, F., Macromolecules: An Introduction to Polymer Science; Academic Press: Nueva York, 1979.
7. Xun, Rongrong C., Xiang G., Qi L., Jingyuan L., Hongsen Z., Jing Y., Peili L., Kazunobu T., Jun W., *European Polymer Journal*, **2019**, 117, 77-85.
8. Saunders, K.J., Organic Polymer Chemistry; An introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers, Chapman Hall, New York, 1988.
9. Su, W., Principles of Polymer Design and Synthesis, Springer, London, 2013.
10. Freeman, A., Granot, R., Sokolovsky, M., *Journal of Solid-Phase Biochemistry* **1**, **1976**, 275–286.
11. McMurry, J. Química Orgánica, 8va edición. CENGAGE Learning, México, 2014.
12. March, J. Advanced Organic Chemistry, 5th Edition. Willey: New York, 1992
13. Olah, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173-212.
14. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J. *Superacids*, *Science*, **1979**, 206, 13-20.
15. Tieke, B.; Rabindranath, A. R.; Zhang, K.; Zhu, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 830–845.
16. Hofmann, J. E; Schriesheim, A; Olah, G. A. Alkylation of aromatics with aldehydes and ketones.in Friedel-Crafts and related reactions, John Wiley & Sons, Nueva York, 1964, vol. 2, 597–640.
17. Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1122-1124.

18. Peña, E. R.; Zolotukhin, M.; Fomine, S. *Macromolecules*, **2004**, 37, 6227-6235.
19. Smet, M.; Schacht, E.; Dehaen, W. *Angew. Chem. Int.* **2002**, 41, 23, 4547-4550.
20. Zolotukhin, M.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Sansores, L. *Macromolecules* **2004**, 37, 5140-5141.
21. Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* **2004**, 8, 1030-1031.
22. Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Lazo, M.; Salcedo, R.; Sansores, L.; Cedillo, G.; Colquhoun, H.; Khalizov, A. *Macromolecules*, **2005**, 38, 6005-6014.
23. Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Lazo, S., L.; Hernández, M. C. G.; Guzman-Gutierrez, M. T.; Ruiz-Treviño, A.; Fritsch, D.; Cuellas, D.; Fernandez, J.M. *High Performance Polymers*. **2007**, 19, 638.
24. Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernandez, M. C.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S. *Macromolecules* **2011**, 44(2), 194-202.
25. H. Kricheldorf, *Polycondensation history and new results*. Springer Heidelberg, Alemania., 2014, 255.
26. Korshak V.V. *Russ. Chem. Rev.* **1980**, 49, 1135.
27. Braconnot, H.; *Ann. Pharm. Chim. Phys* 1833, Alemania.
28. John M. *Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications*, CRC Press, New Mexico, 2000.
29. Jean-Claude Soutif, J.C.; Brosse, J. C. *React. Polymers*, **1991**, 12, 3-29.
30. L. Milan, I. Tomas, R. Jozef. *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Ellis Horwood Limited, West Sussex, 1989.
31. Hernandez, M. C.G.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; Fröhlich, N.; Preis, E.; Scherf, U.; Salmón, M.; Chávez, M. I.; Cárdenas, J.; Ruiz-Treviño, A. *Macromolecules*, **2010**, 43, (17), 6968-6979.
32. J. K. Mitchell, *Journal of Membrane Science*, **1995**, 100, 11–16.
33. Wroblewski, S. *Ann. Physik. Chem.*, **1879**, 8, 29–52.
34. Graham, T. *Philosophical Magazine*, **1866**, 32, 401–420.
35. Matteucci, S.; Yu, Y.; Freeman, B.D.; Pinnau, I. *Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers*, **2006**, 1-48.
36. Yampolskii, Y. *Macromolecules* **2012**, 45(8), 3298-3311.

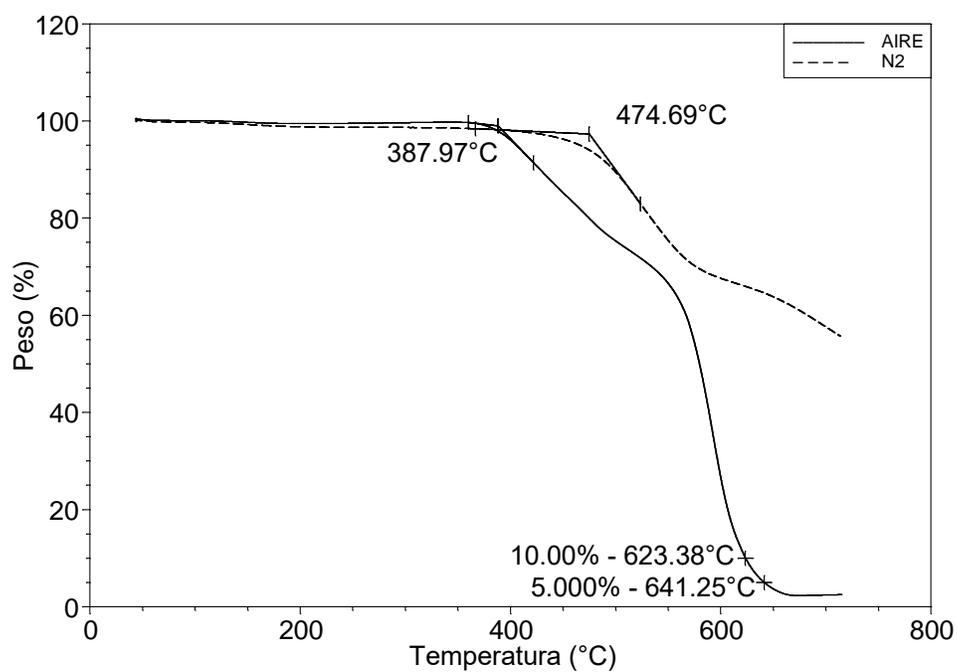
37. Martínez-Mercado, E.; Ruiz-Treviño, F. A.; Cruz-Rosado, A.; Zolotukhin, M. G.; González-Montiel, A.; Cárdenas, J.; Gaviño-Ramírez, R. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15755–15762.
38. Robeson, L. M. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390–400.
39. Yampolskii, Y. P.; Belov, N. A.; Alentiev, A. Y. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 387–405.
40. Basu, S.; Khan, A. L.; Cano-Odena, A.; Liub, C.; Vankelecom, I. F. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 750–768.
41. Cetina Mancilla, E. *Nuevos polímeros aromáticos para aplicaciones avanzadas obtenidos por polihidroalquilación no estequiométrica*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2021, tesis.
42. Hernández-Martínez; H., Ruiz-Treviño, F. A.; Ortiz-Espinoza, J.; Aguilar-Vega, M. J.; Zolotukhin M. G.; Marcial-Hernandez, R.; Olvera L.I. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2018**, *57*(13), 4640.
43. Ortiz-Espinoza, J.; Ruiz-Treviño, F. A.; Hernández-Martínez, H.; Aguilar-Vega, M. J.; Zolotukhin M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2018**, *57* (37), 12511.
44. Basu S; Khan A L; Cano-Odena A; Liu C; Vankelecom F. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 750-768.
45. Cruz, A. R.; Hernandez, M. C. G.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S.; Cárdenas, J.; Salmón, M. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6774–6780.

Anexos INDICE

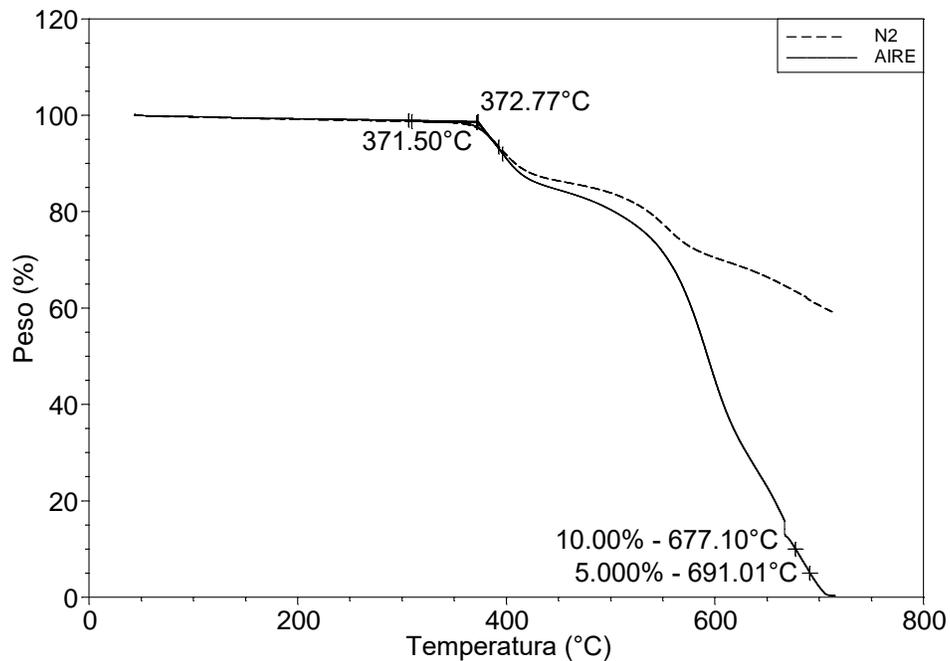
Las estructuras de las claves que se presentan, se encuentran en la página 78.



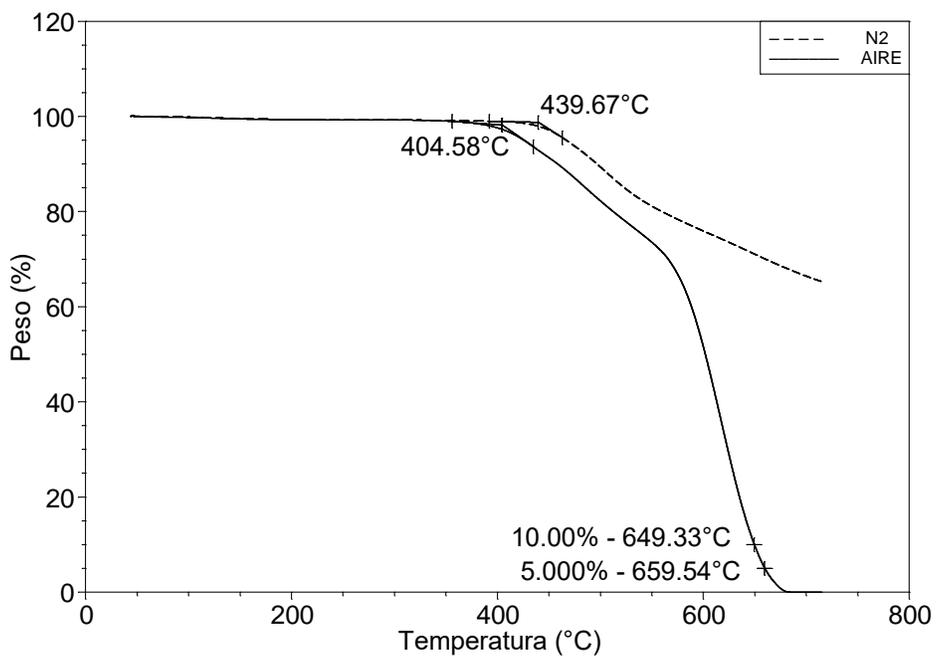
Termogràma TGA de polímero **1a**.



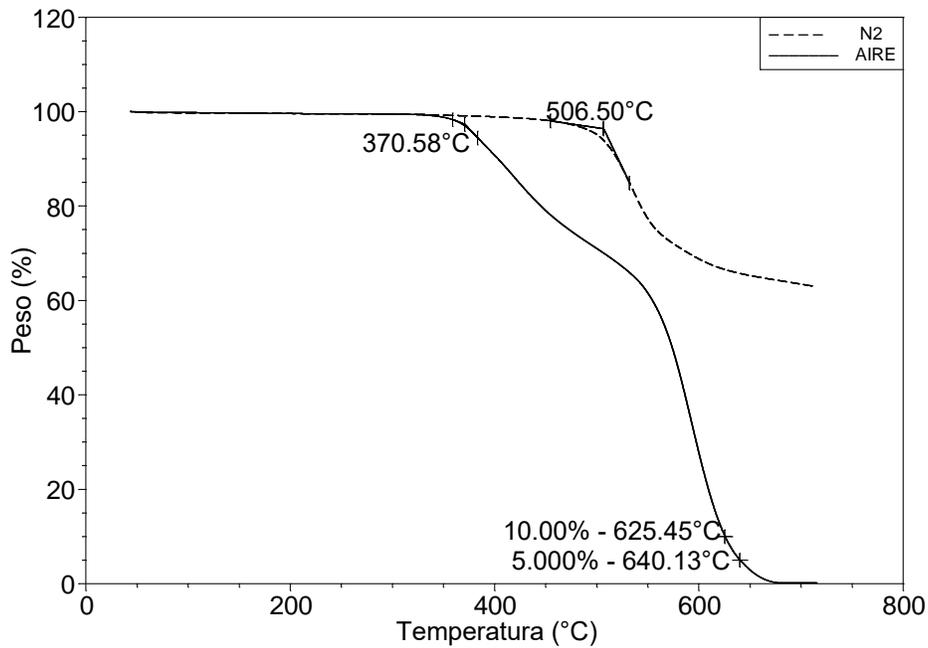
Termogràma TGA de polímero **1b**.



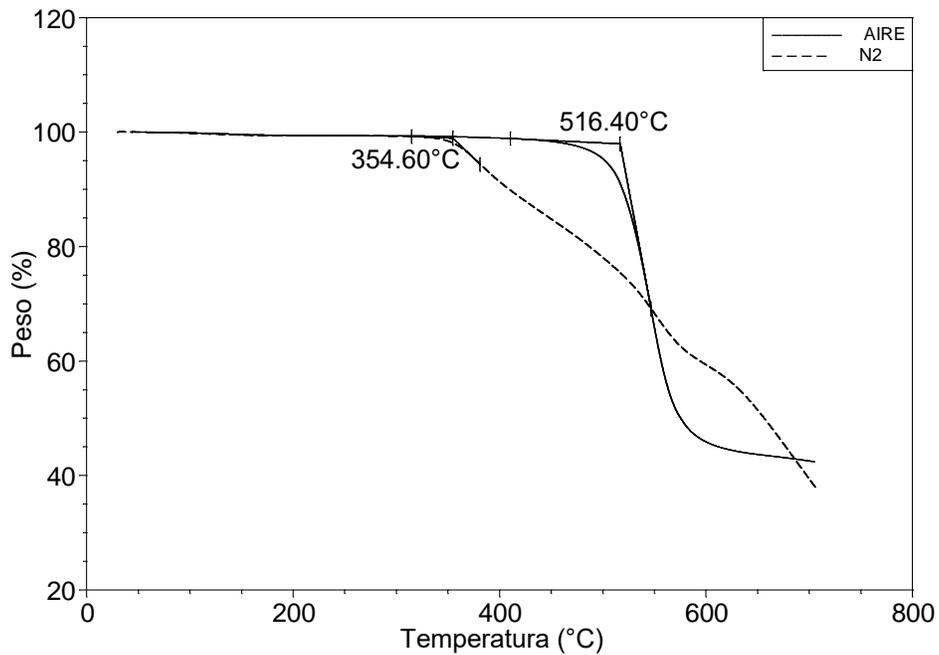
Termograma TGA de polímero **1c**.



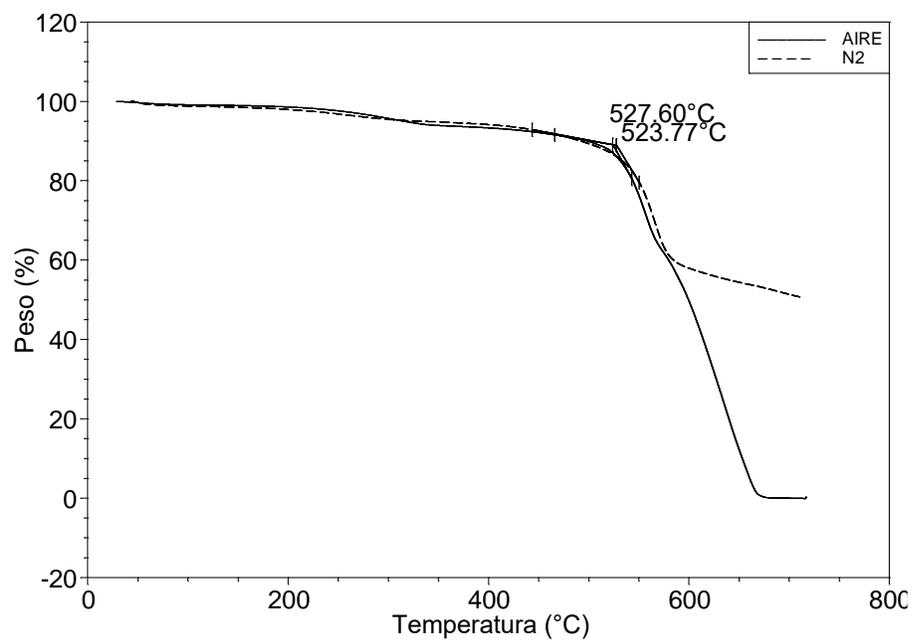
Termograma TGA de polímero **1d**.



Termograma TGA de polímero **1e**.



Termograma TGA de polímero **1f**.



Termograma TGA de polímero **2a**.