



Universidad de Los Andes.  
Facultad de Ciencias.  
Departamento de Química.  
Laboratorio de Polímeros



## TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI (ESTIRENO-CO-MONO 1H,1H,2H,2H-PERFLUOROOCUTILITACONATO) EN DIFERENTES PROPORCIONES MOLARES**

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

Estudiante: María Luisana Lozada Ruiz

Tutor: Prof. Francisco López Carrasquero

Cotutor: Prof. María Solandreina Rondón S.

Mérida-Venezuela  
Agosto, 2024

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a Dios y a la Virgen María, por haber sido mi guía y mi refugio a lo largo de este arduo camino. Su protección constante me dio la fortaleza necesaria para superar cada obstáculo y su luz iluminó cada uno de mis pasos en momentos de duda y dificultad.

A mis tutores, quienes fueron un pilar fundamental en el desarrollo de esta tesis. En especial, mi más sincero agradecimiento al Prof. Francisco López Carrasquero, cuya paciencia, sabiduría y dedicación fueron claves a lo largo de este proceso. Sus consejos y su guía me ayudaron a perfeccionar cada detalle de este trabajo, manteniéndome siempre enfocada y motivada. También quiero extender un agradecimiento especial a la Profe. Solandreina Rondón, por su apoyo incondicional y sus valiosas observaciones, que enriquecieron enormemente este trabajo y lo llevaron a otro nivel.

A mi familia, quienes han sido mi mayor fuente de amor y fortaleza incondicional. A mi mamá, quien ha sido mi mayor inspiración, enseñándome con su ejemplo a no rendirme nunca y a seguir adelante ante cualquier adversidad. A mi hermana, por estar siempre a mi lado, apoyándome en cada etapa de este camino. No existen palabras suficientes para expresar mi gratitud por todo lo que han hecho por mí; este logro es tanto mío como suyo.

A mis queridos amigos Hans, Merly y Diego, quienes se han convertido en una segunda familia para mí. Gracias por sus palabras de aliento, por estar presentes en los momentos más difíciles, y por hacer que este viaje fuera mucho más llevadero. A cada uno de ustedes, mi más sincero agradecimiento por haber sido parte fundamental de esta travesía.

Quiero también agradecer a mi jurado, las profesoras Marietta Vizcaya y Yelitza Delgado, por sus valiosos consejos y el tiempo dedicado a mejorar este trabajo. Su retroalimentación fue esencial para su culminación.

Un especial agradecimiento al Dr. Antxon y a la Universidad de Cataluña por su colaboración y apoyo en la realización de los análisis que hicieron posible la culminación de este proyecto. Así mismo, mi gratitud al Profesor Claudio Lugo y al laboratorio de Cinética y Catálisis por la ayuda técnica y el respaldo prestado durante este proceso.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que, de alguna manera, contribuyeron al desarrollo de esta tesis y a la culminación de esta importante etapa de mi vida. Gracias por su apoyo incondicional, por sus palabras de aliento y por estar presentes en cada paso de este camino. Este logro también es de ustedes.

## Resumen

Este estudio se centró en la copolimerización del monoéster perfluorooctil itaconato (MIF-8) con estireno en diferentes proporciones molares, con el objetivo de desarrollar nuevos materiales que combinen las propiedades de solubilidad del estireno con las propiedades de los grupos fluorados del MIF-8. La investigación incluye la síntesis y caracterización de los copolímeros, evaluando sus propiedades fisicoquímicas, así como estudios mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) para los análisis estructurales y por último se desarrolló el estudio de viscosidad. Los resultados proporcionan información sobre la potencial aplicación de estos copolímeros en áreas que requieren materiales de este tipo.

---

## Abstract

This study focused on the copolymerization of perfluorooctyl itaconate monoester (MIF-8) with styrene in different molar ratios, with the aim of developing new materials that combine the solubility properties of styrene with the properties of the fluorinated groups of MIF-8. The research includes the synthesis and characterization of the copolymers, evaluating their physicochemical properties, as well as studies using infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ -NMR) for structural analyses, and finally, a viscosity study was developed. The results provide information on the potential application of these copolymers in areas that require materials of this type.

# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introducción .....</b>  | <b>8</b>  |
| 2.1. Polímeros .....  | 10        |
| 2.2. Procesos de Polimerización .....   | 10        |
| a) Polimerización por condensación o etapas: .....  | 10        |
| b) Polimerización por adición o cadena: .....   | 11        |
| 2.3. Polímeros Fluorados .....  | 13        |
| 2.4. Ácido Itacónico. Generalidades .....   | 15        |
| 2.5. Copolimerización .....   | 17        |
| 2.6- Avances recientes .....  | 18        |
| <b>3. Planteamiento del Problema.....</b>   | <b>25</b> |
| 3.1. Hipótesis .....  | 25        |
| 3.2. Justificación .....  | 25        |
| 3.3. Objetivos.....   | 26        |
| 3.3.1 Objetivo general: .....   | 26        |
| 3.3.2. Objetivos específicos:.....  | 26        |
| <b>4. Parte experimental .....</b>  | <b>28</b> |
| 4.1. Reactivos utilizados en la síntesis de monómeros, polímeros y copolímeros del mono fluorados derivados del ácido itacónico ..... | 28        |
| 4.2. Síntesis de Monómeros.....   | 28        |
| 4.2.1. Síntesis del monómero 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconatos .....   | 28        |
| 4.3. Síntesis de los Homopolímeros .....  | 29        |
| 4.3.1. Polimerización del monoéster 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato (PMIF-8) .....  | 29        |
| 4.3.2. Polimerización del estireno (HPS) .....  | 30        |
| 4.4. Copolimerización PMIF-8 y estireno. ....   | 30        |
| <b>5. Instrumentación y técnicas .....</b>  | <b>31</b> |
| 5.1. Punto de Fusión .....  | 31        |
| 5.2. Cromatografía de Capa Fina (TLC).....  | 32        |
| 5.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....   | 32        |
| 5.4. Espectroscopia Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( <sup>1</sup> H-RMN) .....  | 32        |
| 5.5 Viscosimetría .....   | 33        |
| 5.6. Análisis termogravimétrico (TGA).....  | 35        |
| 5.7. Calorimetría diferencial de barrido (DCS) .....  | 35        |
| <b>6. Resultados y Discusión .....</b>  | <b>37</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.1. Síntesis y caracterización del mono (1H,1H,2H,2H perfluorooctil itaconato (MIF-8)).....                       | 37        |
| 6.2 Síntesis y caracterización de los polímeros .....  | 42        |
| 6.2.2. Polimerización del estireno .....   | 44        |
| 6.3. Síntesis y Caracterización de copolímeros entre estireno (S) y monoitaconato de perfluorooctil (MIF-8). ..... | 47        |
| <b>6.4. Análisis Cromatográfico (TLC).....</b>   | <b>49</b> |
| <b>6.5. Análisis de espectroscopia Infrarroja con transformada Fourier (Fourier).....</b>                          | <b>50</b> |
| <b>6.6. Análisis espectroscópico de <sup>1</sup>H-RMN .....</b>  | <b>52</b> |
| <b>6.7. Análisis de Viscosidad.....</b>  | <b>55</b> |
| <b>6.8. Análisis Térmico .....</b>   | <b>57</b> |
| 6.8.1. Análisis termogravimétrico (TGA) .....  | 57        |
| 6.8.2. Calorimetría diferencial de barrido (DCS).....  | 59        |
| <b>7. Conclusiones .....</b>   | <b>63</b> |
| <b>8. Recomendaciones y sugerencias. ....</b>  | <b>65</b> |
| <b>9. Bibliografía .....</b>   | <b>67</b> |

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve

---

# CAPÍTULO 1

Introducción

## 1. Introducción

La síntesis y caracterización de copolímeros es un área fundamental de la química de polímeros que permite el desarrollo de materiales con propiedades específicas y mejoradas. En particular, la copolimerización de monómeros fluorados con estireno ha atraído interés debido a que los grupos fluorados pueden presentar propiedades de, alta estabilidad térmica, estabilidad química y repelencia al agua y al aceite. Permitiendo clasificar los copolímeros fluorados como valiosos en aplicaciones industriales y técnicas.

Los polímeros fluorados, como el politetrafluoroetileno (PTFE), se utilizan ampliamente debido a su resistencia y estabilidad. Sin embargo, la incorporación de grupos fluorados en copolímeros con otros monómeros como el estireno pueden presentar cambios en la solubilidad. La adición de estireno aumenta la solubilidad del polímero fluorado, sin afectar sus propiedades.

El ácido itacónico y sus derivados son objeto de investigación por su origen natural y potencial como monómeros sostenibles. La estructura del ácido itacónico permite la formación de mono y diésteres, tales como el itaconato de perfluorooctilo (MIF-8), que pueden copolimerizar con otros monómeros para desarrollar nuevos materiales con propiedades específicas.

Este trabajo se centró en la copolimerización de MIF-8 con estireno en diferentes relaciones molares. La hipótesis principal es que la copolimerización puede conducir a la formación de nuevos materiales que combinen las propiedades de solubilidad del estireno con las propiedades únicas de los grupos fluorados de MIF-8. Los objetivos incluyen la síntesis y caracterización de estos copolímeros y la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales utilizando técnicas como espectroscopia infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H-NMR}$ ) y viscosimetría.

El estudio de estos copolímeros no solo ayudará a comprender cómo la estructura del monómero afecta las propiedades del polímero final, sino que también proporcionará información sobre sus posibles aplicaciones como recubrimientos, dispositivos médicos o textiles avanzados.

www.bdigital.ula.ve

---

---

## CAPÍTULO 2

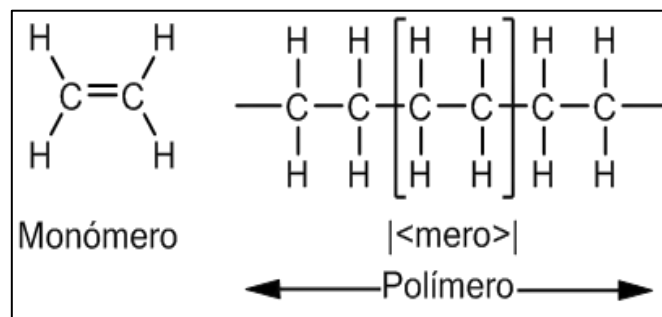
Marco teórico



## 2. Marco Teórico

### 2.1. Polímeros

Un polímero es una macromolécula que se forma por la unión de una o más moléculas pequeñas que se repiten en una cadena. Estas moléculas pequeñas se llaman monómeros y se unen entre sí mediante una reacción química llamada polimerización. El resultado es una estructura con una unidad que se repite a lo largo del polímero, llamada unidad constitucional repetitiva (UCR) o unidad monomérica (López-Carrasquero, 2004). Por ejemplo, en la **Figura 1** se observa, el etileno y el polímero indicando la UCR.



**Figura 1.** Estructuras del Etileno (Monómero), Polietileno (Polímero)

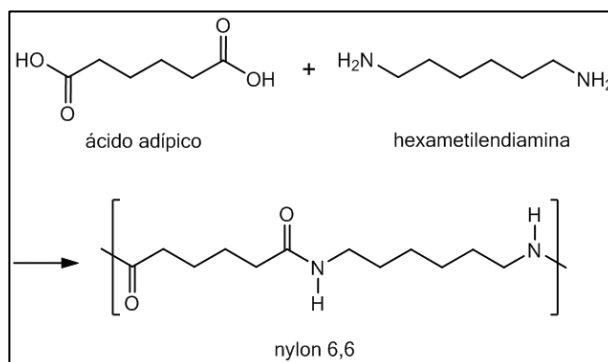
Los polímeros o macromoléculas están en casi todos los aspectos de la vida cotidiana actual, lo que ha motivado a la continua exploración de materiales poliméricos con una combinación de propiedades que permiten nuevas aplicaciones, tecnologías e innovaciones que pueden aumentar su utilidad (Bucknall, 1997), esta versatilidad de los polímeros está ligada a su estructura química lo que conlleva a cambios en sus propiedades, tales como su resistencia, estabilidad térmica, conductividad eléctrica e ignifugación, entre otros (Chanda, 2006), haciendo que estos polímeros puedan aplicarse tanto en la fabricación de artículos domésticos como en avanzados implantes quirúrgicos (Cuellar, 2001).

### 2.2. Procesos de Polimerización

La polimerización es un proceso químico, que puede ocurrir de dos maneras según el mecanismo que tenga lugar, las cuales son descritas a continuación:

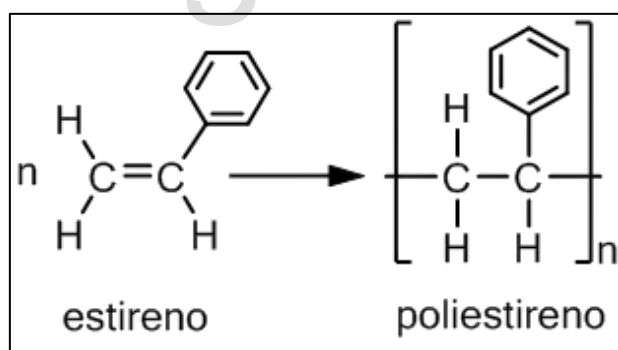
- a) **Polimerización por condensación o etapas:** Ocurre por reacción entre dos grupos funcionales distintos y donde el grupo funcional del polímero es el que resulta de la reacción de ambos monómeros, y en esta mayormente se genera un subproducto (López-Carrasquero, 2004). Un ejemplo, de ello es la reacción del ácido adípico y la hexametildiamina se pueden polimerizar para formar nailon 6,6, que es una fibra sintética muy utilizada a nivel industrial. Aquí el grupo funcional del polímero es una amida producto de la reacción entre el carboxilo

del ácido y  $\text{NH}_2$  de la amina, perdiendo una molécula de agua, tal como se muestra en la **Figura 2**



**Figura 2.** Reacción de la formación de Nailon

- b) Polimerización por adición o cadena:** Se desarrolla cuando una especie reactiva añade sucesivamente unidades monoméricas dando lugar a una cadena en crecimiento que produce polímeros de elevado peso molecular, sin generación de subproductos. En función de la especie reactiva puede denominarse polimerización iónica o polimerización por radicales. Un ejemplo de este tipo de polimerización lo constituye la polimerización de monómeros vinílicos como el estireno y se realiza a través de doble enlace, tal como se muestra en la **Figura 3** para el estireno.



**Figura 3.** Estructuras del estireno, Poliestireno (Polímero)

En el caso, de la polimerización radicalaria el mecanismo se lleva a cabo en tres etapas, definidas a continuación:

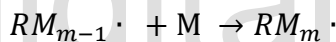
- a) Iniciación:** Es la etapa en la que se forman los radicales libres ( $\text{R}^\bullet$ ), que pueden generarse con la descomposición de un iniciador (I) formando una especie reactiva ( $2\text{R}^\bullet$  molécula orgánica) en presencia de un agente físico como la luz o el calor

El iniciador se une al doble enlace de un monómero vinílico (M), rompiéndolo y generando un nuevo radical libre ( $RM^\bullet$ ) que pueda reaccionar con otro monómero, y así sucesivamente. Esta etapa se esquematiza a continuación:



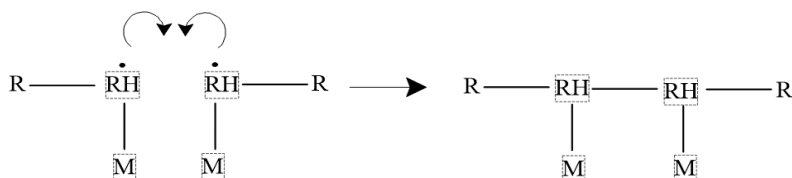
**Esquema 1.** *Etapa de iniciación*

**b) Propagación:** Las especies activas ( $RM^\bullet$ )<sub>n</sub>, resultantes en la etapa de iniciación consumen repetidamente los monómeros disponibles, generando una cadena polimérica en una sucesión de reacciones, como se presenta en el siguiente esquema.

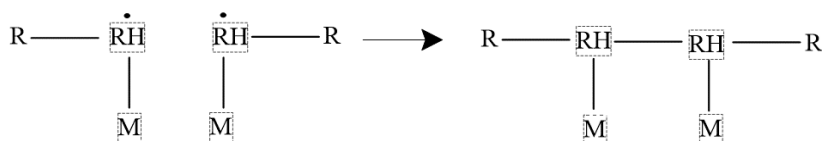


**Esquema 2.** *Etapa de propagación*

**c) Terminación:** La etapa de terminación de la polimerización tiene lugar mediante los procesos de combinación y desproporción donde dos centros activos se inactivan al interactuar entre sí. En el proceso de combinación, dos cadenas se unen a través de los radicales libres, formando una sola cadena. Por su parte, la desproporción involucra la transferencia de hidrógeno, de una cadena a otra dejando una insaturación en la misma, esta terminación prevalece a altas temperaturas o cuando los grupos sustituyentes son voluminosos. Como resultado las especies activas pierden su capacidad de propagación, desactivándose y finalizando así la formación de la cadena polimérica (Odian, 2004), como se observa en los esquemas 3 y 4.

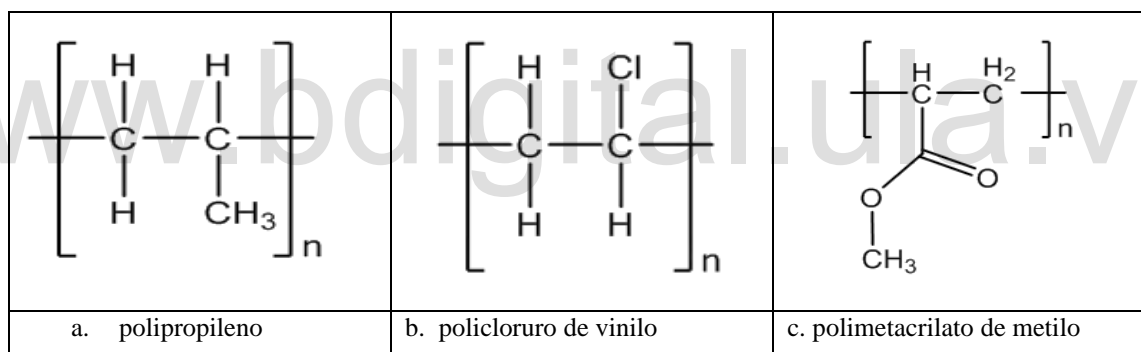


**Esquema 3.** Terminación por combinación



**Esquema 4.** Terminación por desproporción

Algunos ejemplos de polímeros obtenidos por este mecanismo son el polipropileno, el policloruro de vinilo y el polimetacrilato de metilo (O dian, 2004), cuyas estructuras se muestran en la **Figura 4**.



**Figura 4.** Estructuras de polímeros obtenidos por vía radicalarias, del propileno, policloruro de vinilo y polimetacrilato de metilo

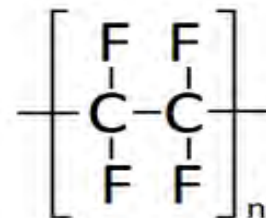
### 2.3. Polímeros Fluorados

Los polímeros fluorados son materiales en los que se sustituye el enlace C-H por el enlace C-F esto produce cambios a nivel estructural que se manifiestan en distintas propiedades físicas y químicas tales como:

- Alta estabilidad química y térmica, debido a que la energía del enlace C-F lo posiciona como uno de los más fuertes en la química orgánica (~480 KJ/mol).
- Alta movilidad conformacional y bajo impedimento estérico de la molécula resultante, debido a la corta longitud del enlace C-F (~1,4Å)

- c) Baja tensión superficial, hidrofobicidad y oleofobicidad. Debido a que el flúor es el menos polarizable de todos los átomos lo que disminuye las interacciones intermoleculares. (Kirsch, 2013).

Por ejemplo, el primer polímero fluorado del que se tiene conocimiento es el politetrafluoro etileno (PTFE), su estructura se muestra en la figura adjunta, mejor conocido como teflón y que fue descubierto accidentalmente en 1938 por Roy Plunkett mientras trabajaba para Dupond cuando intentaba fabricar



un nuevo clorofluorocarbono refrigerante (Sepe, 2023), este material tiene un extenso uso industrial y doméstico. No obstante, según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2021, estos polímeros han sido objeto de polémica al ser considerados como materiales no compatibles con el medio ambiente, debido a que en su degradación liberan compuestos perfluorados persistentes, como ácido perfluorooctanoico (PFOA) y ácido perfluorononanoico (PFNA); estos subproductos son contaminantes (Wang, 2022), se acumulan en los tejidos y se asocian con efectos adversos para la salud tales como: efectos en el hígado, posible cáncer así como alteraciones hormonales (EPA, 2023).

Por este motivo se han originado regulaciones y restricciones en su uso, por ejemplo, la Unión Europea ha implementado regulaciones estrictas sobre los gases fluorados a través del Reglamento (UE) 517/2014, que establece límites en la cantidad de gases fluorados que se pueden utilizar, así como también refiere los protocolos para la recuperación y reciclaje de estos gases (UE, 2006). Igualmente, en Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha establecido normas para la gestión de refrigerantes fluorados, con el objetivo de reducir las emisiones y proteger el medio ambiente. (EPA, 2023)

En conclusión, las restricciones en el uso de compuestos fluorados y el tratamiento de sus subproductos de degradación varían según el país y la región, pero la tendencia global es hacia una reducción en su uso y la adopción de alternativas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. Sin embargo, sigue existiendo un debate inconcluso sobre los riesgos asociados con los polímeros fluorados, debido a que por otra parte se considera que los riesgos no son relevantes y proporcionan gran valor en múltiples aplicaciones. (Contreras, 2023).

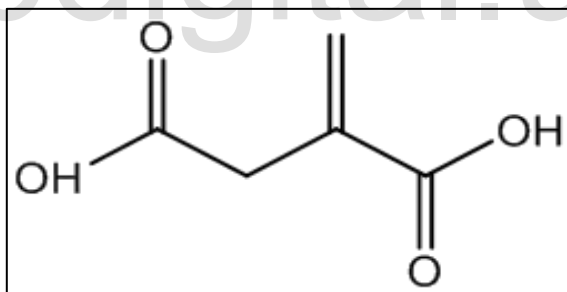
Más allá de las desventajas de estos productos, las propiedades únicas de los polímeros fluorados los han consolidado como una solución primordial en una amplia gama de aplicaciones industriales, incluyendo recubrimientos, membranas, sensores, dispositivos ópticos y equipos biomédicos (Haghi y Zaikov, 2005). Considerando que la estructura de los monómeros determina las características finales de estos polímeros, se ha desarrollado una amplia diversidad de derivados fluorados con propiedades importantes

como la resistencia a los químicos, a la luz ultravioleta (UV) y al calor (Guerre, 2021). Entre este sin fin de derivados de monómeros susceptibles a la fluoración, el ácido itacónico emerge como un componente de particular interés para este estudio. Por lo tanto, en el siguiente apartado se describirá este material y sus derivados con mayor detalle.

#### 2.4. Ácido Itacónico. Generalidades

El ácido itacónico (AI) **Figura 6**, es un compuesto orgánico de origen natural de fórmula  $C_5H_6O_4$ , que tiene por nombre sistemático ácido 2-metilenbutanodicarboxílico. *El National Center for Biotechnology Information, 2024*, lo describe como un sólido blanco, higroscópico, soluble en solventes polares. Se considera importante desde el punto de vista de la química verde pues este es un compuesto que se obtiene a partir de los hongos *Aspergillus itaconicus* (Kinoshita, 1932) y *Aspergillus terreus*.

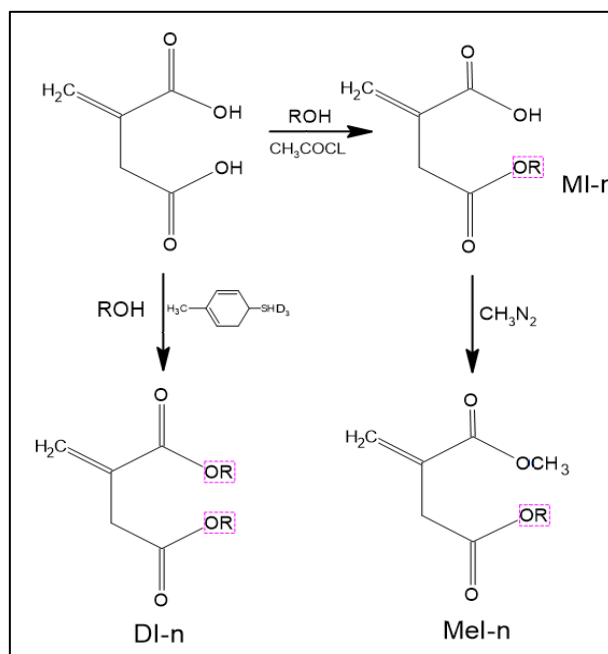
Este compuesto y algunos de los ésteres con sustituyentes hidrofílicos derivados del mismo se pueden copolimerizar con otros monómeros vinílicos, como la acrilamida, para formar hidrogeles que tienen una gran capacidad de absorción de agua y que además son capaces de absorber iones metálicos de soluciones acuosas. Estas dos propiedades los hacen útiles para ser usados como materiales absorbentes y como agentes para remediación de aguas. Aparte de esto, su origen natural podría hacer que estos materiales fuesen más compatibles con el medio ambiente (El Halah, 2011).



**Figura 6.** Estructura del ácido itacónico (AI).

Se puede destacar que el ácido itacónico es un monómero con dos grupos carboxílicos (-COOH), de diferente reactividad. Esta característica es denominada bifuncionalidad del monómero. En este sentido los dos grupos carboxílicos pueden ser esterificados de manera selectiva (López-Carrasquero, 2003) en presencia de diferentes alcoholes, siguiendo el mecanismo de reacción como se observa en la **Figura 7** obteniendo así una gran variedad de mono y diésteres, que son relevantes desde hace varias décadas

debido a sus aplicaciones en la producción de recubrimientos, fibras sintéticas, aditivos de plásticos, entre otros (Tate, 1967).



**Figura 7.** Reacción de Esterificación de Fischer

El interés de obtener polímeros a partir de los ésteres derivados del AI fue debido a su similitud estructural con los poliacrilatos y metacrilatos, Así como por que el AI es un producto natural de origen no petrolero y de muy bajo costo.

Luego de los trabajos pioneros de Cowie, las primeras investigaciones se enfocaron principalmente en la síntesis tanto de los poli (mono itaconatos) como poli (metil itaconatos), destacando aquellos con grupos n-alquílicos que contienen hasta 12 carbonos en su cadena lateral. Los estudios, llevados a cabo por investigadores como Ribes-Greus et al. (1991), Velada et al. (1995), Meaurio et al. (1998), y León et al. (1990 y 1992), tuvieron como principal objetivo examinar las propiedades de estos polímeros en su estado amorfo y en solución. Por otro lado, los polis(diitaconatos), con cadenas laterales lineales, fueron objeto de estudio por Velickovic y Vasovic (1972), Cowie et al. (1977), y Velickovic y Filipovic (1984), logrando sintetizar diésteres con cadenas laterales hasta de 20 átomos de carbonos.

Paralelamente, investigaciones llevadas a cabo por el grupo de polímeros de la Universidad de Los Andes (U.L.A.) han estudiado en profundidad la síntesis y caracterización de monómeros y polímeros pertenecientes a las familias mono-n-alquil, metil-n-alquil y di n-alquil itaconatos, con cadenas laterales desde 12 hasta 22 carbonos. Destacándose en los estudios no solo el método de síntesis sino también la estructura y la cristalización de las cadenas laterales, en este ámbito se incluyen los estudios de Carrillo (2000), Cárdenas (2001), Carrillo et al. (2002), y López-Carrasquero et al. (2003). Posteriormente se

realizaron estudios de copolimerización entre diferentes itaconatos y otros monómeros vinílicos como el estireno (Cárdenas, 2005), y la acrilamida con estos últimos se logró desarrollar una serie de hidrogeles super adsorbentes, que tienen la propiedad de adsorber iones metálicos en soluciones acuosas (El Halah, 2011).

Cabe destacar, que también se han llevado a cabo esfuerzos significativos para obtener nuevos polímeros derivados del ácido itacónico que incorporan grupos fluorados en sus cadenas laterales. Investigaciones como las de Pullin y col. (1999) y Barbu y col. (2002) se han centrado en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de formación de películas y energía de superficie de estos polímeros innovadores. Igualmente, Cárdenas (2005) realiza un estudio de síntesis y caracterización de monómeros a partir del ácido itacónico y alcoholes fluorados, destacando entre sus estudios la poca solubilidad al homopolimerizar, sugiriendo, la copolimerización como una vía para mejorar esta propiedad. Estos esfuerzos subrayan la exploración de las posibilidades químicas y aplicaciones prácticas del ácido itacónico fluorados en el campo de los polímeros.

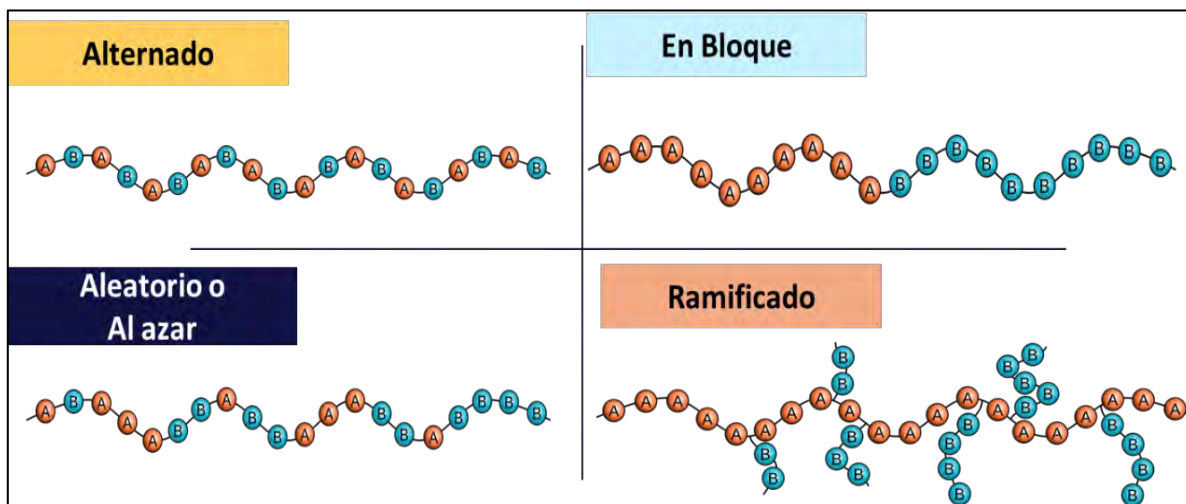
## 2.5. Copolimerización

La copolimerización es un proceso químico en el que dos o más monómeros diferentes se combinan para formar un polímero, que contiene unidades de ambos monómeros en su estructura (denominados comonómeros). La copolimerización puede iniciarse mediante el mecanismo por formación de radicales libres, entre otros mecanismos, dando como resultado largas cadenas con distintos tipos de unidades estructurales que pueden incorporarse de las siguientes formas:

- a) **Alternada:** Los monómeros (A, B) se unen de manera secuencial e intercalada, según el orden (A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B...)
- b) **Aleatoria o al azar:** Los monómeros se enlazan al azar a lo largo de la cadena es decir (A-A-B-A-B-B-B-A-B-B-A-B-B-A-B...)
- c) **Por bloques:** Se presentan largos tramos del monómero A unidos a largos tramos del monómero B, es decir (A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B).



- d) **Ramificado o injerto:** Se presentan largas cadenas de un monómero con ramificaciones de largas cadenas del otro monómero.



**Figura 8.** Estructuras de incorporación de los monómeros

En este contexto, los ésteres derivados del ácido itacónico pueden homopolimerizar y copolimerizar entre ellos y con diferentes monómeros, como el ácido acrílico y el ácido metacrílico (Sollka, 2020) o también con los vinílicos como el estireno (López-Carrasquero, Cárdenas, 2005) o la acrilamida (El Halah, 2011) sugiriendo la posibilidad de preparar nuevos materiales con aplicaciones en gran variedad de campos.

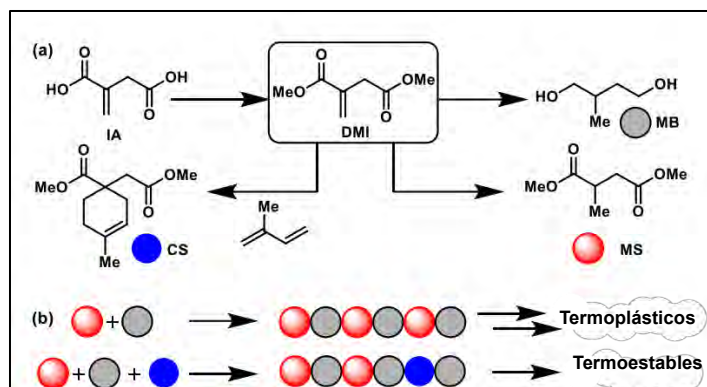
Se ha demostrado que el ácido itacónico reacciona con diversos alcoholes fluorados (Scheirs y Long, 1997). Estos itaconatos son capaces de copolimerizar con acrilatos lo que plantea la posibilidad de formar copolímeros con el estireno (Pyun, 2019).

El presente estudio se desarrollará la polimerización por radicales libres para obtener polímeros fluorados derivados del ácido itacónico, así como sus copolímeros con estireno. Estableciendo fundamentalmente las condiciones de síntesis tales como temperatura, tiempos de reacción y proporción del catalizador, igualmente caracterizando las propiedades fisicoquímicas (punto de fusión, solubilidad, estructura química y viscosidad) de los productos obtenidos. Sintetizando polímeros con diversas proporciones molares de monómeros, con miras a contribuir al desarrollo de materiales poliméricos fluorados con potenciales aplicaciones en distintos campos.

## 2.6- Avances recientes

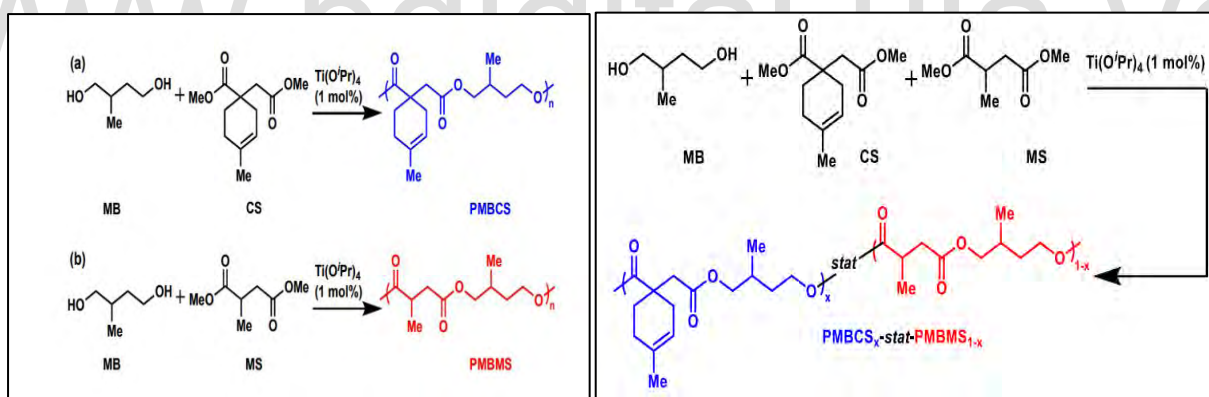
En el año 2018, se desarrollaron termoplásticos y termoestables renovables a partir del ácido itacónico; generando derivados de ácido itacónico metilados (MB, CS y MS). Estas reacciones ocurrieron utilizando catalizadores organometálicos como rutenio, escandio, lantanos, lutenio, itrio y aluminio, con temperaturas comprendidas entre 60 y 160°C, obteniéndose tres monómeros precursores de estos nuevos

materiales tal como se muestra en la **Figura 9**, la unión de estos monómeros produce copolímeros, de forma alternada y alzar.



**Figura 9** (a) Monómeros renovables de (IA), (b) termoplásticos y termoestables renovables de (IA)

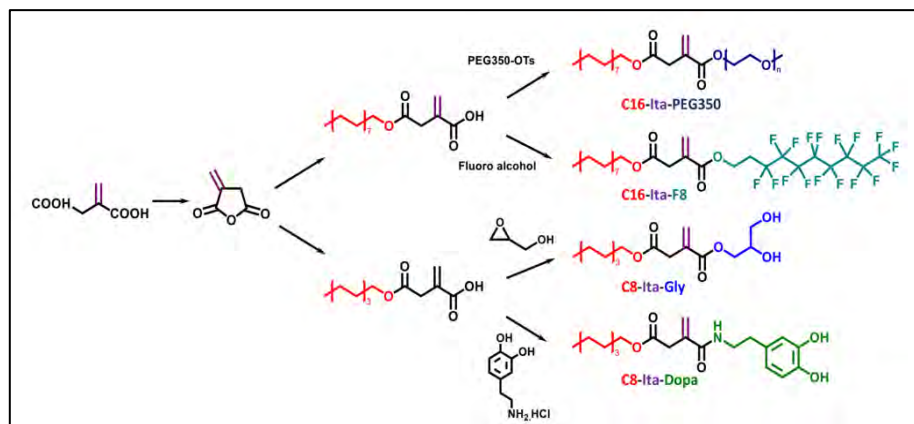
Este estudio también reveló que las polimerizaciones ocurren por vía de condensación, con iniciadores de titanio y se reportan características físicas como transición vítrea, dispersión, temperaturas con una pérdida de 5% en peso (DSC), entre otras características, tal como se muestra en la siguiente **Figura**



**Figura 10.** Reacciones de condensación para la obtención de PMBCS, PMBMS y PMBCS- PMBMS

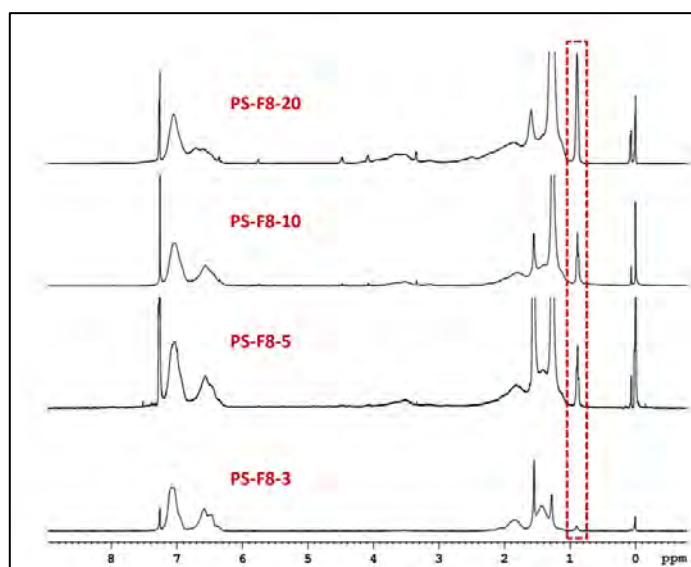
Las conclusiones subrayan la importancia de estos hallazgos en la producción de materiales sostenibles, demostrando que el ácido itacónico es una materia prima viable para desarrollar polímeros versátiles y ambientalmente responsables (Trota y col. 2018).

En este mismo año de importantes avances en el área de los polímeros fluorados, se determinó la funcionalización de la superficie del látex de Poliestireno mediante surfactantes basados en ácido itacónico, empleando estrategias de síntesis del diitaconatos anfifílicos, este hecho se evidencia en la siguiente **Figura**.



**Figura 11.** Estrategia de síntesis de varios diitaconatos anfifílicos

Posteriormente estos diitaconatos fueron incorporados covalentemente en las cadenas de poliestireno durante la emulsificación para generar partículas con funcionalidades de superficie específicas. La metodología incluyó estudios espectroscópicos de resonancia magnética nuclear protónica ( $^1\text{H}$ -RMN) para confirmar la incorporación de los surfactantes tal como lo evidencia la siguiente imagen



**Figura 12.** Espectro de RMN de los látex de poliestireno con C16-Ita-F8

Las emulsiones demostraron capacidad de adherencia a superficies de vidrio, y los copolímeros PS enriquecidos con fluoroalquilo generaron recubrimientos hidrofóbicos, donde concluyeron que los

surfactantes basados en itaconato ofrecen una alternativa accesible para la preparación de emulsiones de PS con funcionalidades de superficie a medida, abriendo caminos para la creación de materiales con aplicaciones específicas en recubrimientos y funcionalización de superficies (Chakraborty y col, 2018).

Un estudio realizado en china un año después, mostro la Copolimerización del radical libre de trifluoroetil metacrilato con acrilatos de etil perfluoroalquilados para aplicaciones en recubrimientos superhidrofóbicos, usando AIBN (2,2–azobisisobutironitrilo) como iniciador a 70°C por 8 horas, bajo atmosfera nitrogenada, tal como se ilustra en la figura

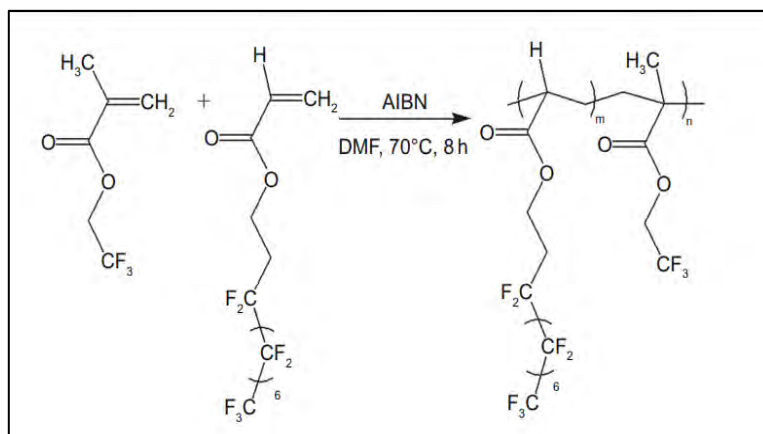


Figura 13. Ilustración sistemática de los procesos de síntesis de los copolímeros

Los copolímeros formados se analizaron por análisis termogravimétricos, <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Figura 14

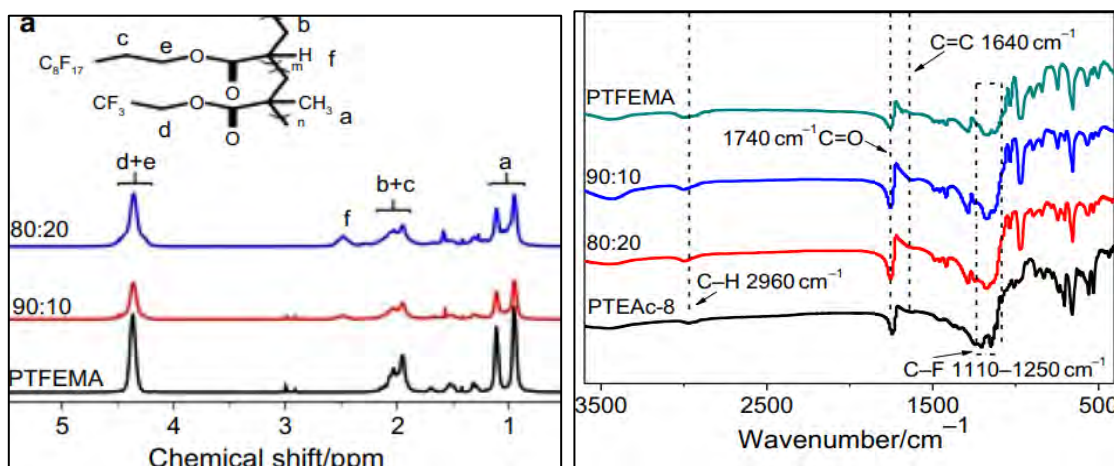
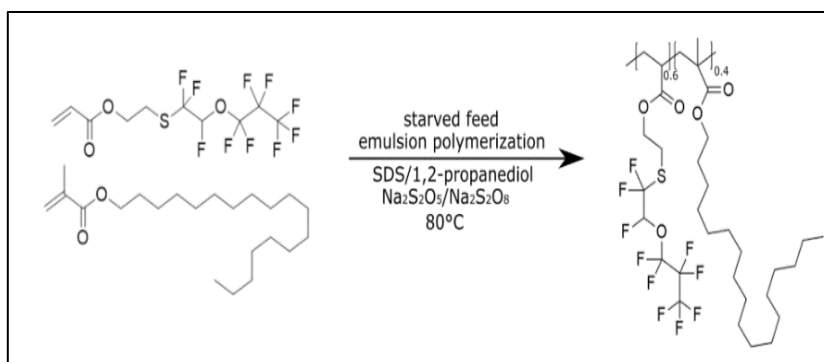


Figura 14. Espectros H-RMN y FTIR de los polímeros

Los resultados demostraron que estos copolímeros presentan buena estabilidad térmica y una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) más baja, debido a la introducción del acrilato de etil perfluoroalquilo con cadenas laterales largas y flexibles. Se observó una mejora significativa en la hidrofobicidad superficial

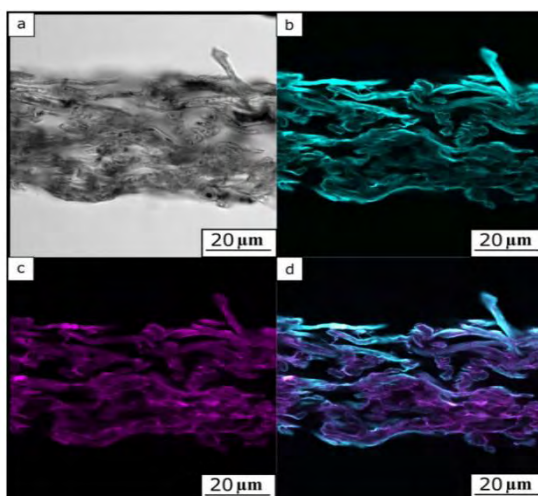
de los recubrimientos de copolímero. Estos nuevos materiales híbridos demuestran un potencial excepcional para aplicaciones prácticas y a gran escala en auto-limpieza y prevención de la corrosión, gracias a su simplicidad en la preparación (Hu, y col, 2019).

Posteriormente, en el 2020 se reportó un estudio polímeros fluorados degradables por ozono en superficies textiles para repelencia al agua y al aceite, el estudio se centró en obtener polímeros fluorados con acrilatos, bajo las condiciones de reacción, mostradas en la siguiente **Figura 15**



**Figura 15.** Esquema de reacción para la proliferación del fluoracrilato y metacrilato estearilo.

Estos materiales se aplicaron directamente sobre varios textiles, como poliamida, poliéster, Nomex o algodón, mediante el proceso de foulard, donde evaluaron la homogeneidad del recubrimiento. Prepararon un polímero modelo incorporando un monómero fluorescente, como se ve en la **Figura 16** que permitió la observación de la distribución del polímero a través de microscopía confocal.

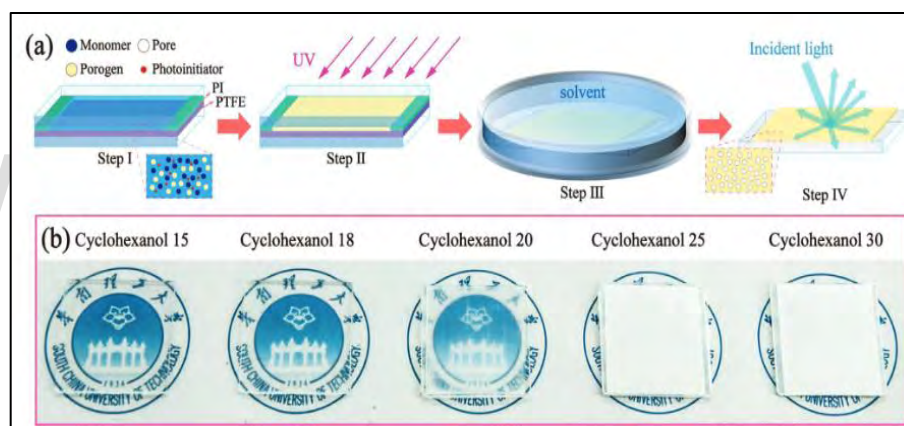


**Figura 16.** a) muestra una vista a través de la fibra, b) muestra la fibra teñida con calcoflúor blanco, c) muestra el polímero (BN 2) copolimerizado con rodamina B metacrilamida monómero y d) muestra la distribución de la fibra y del polímero en la fibra



Igualmente, investigaron los efectos de las unidades de flúor y la masa molar de los polímeros en las propiedades de repelencia al agua y al aceite. Los resultados revelan que estos materiales representan una plataforma prometedora en textiles que repelen el agua y el aceite mediante el uso de polímeros altamente fluorados (Kredel y col, 2020).

Un año más tarde, realizaron un estudio de películas porosas de fluoropolímeros con una blancura brillante, mediante separación de fases inducida por polimerización (PIPS), inspiradas en la escama *Cyphochilus*, conocida por su extrema blancura. El objetivo del estudio fue preparar estas películas porosas que imiten la capacidad de dispersión de luz de la naturaleza, utilizando para su síntesis una mezcla de monómero fluorado, fotoiniciador UV y porógenos (ciclohexanol y perfluorooctanol), ajustando cuidadosamente los parámetros de la mezcla (relaciones de peso entre ciclohexanol–perfluorooctanol y monómero–porógeno) para controlar la morfología del poro y, por ende, las propiedades de dispersión de luz, como se puede ver en la **Figura 17**.



**Figura 17.** (a) Diagrama esquemático del proceso para preparar películas de Fluoropolímeros porosas utilizando el método PIPS, (b) Películas de Fluoropolímeros porosas que contienen diferentes relaciones en peso de ciclohexanol.

Los resultados evidencian como cambia significativamente el rendimiento de dispersión de las películas porosas al cambiar las proporciones de peso ciclohexanol–perfluorooctanol. Estas películas pueden ser aplicables a dispositivos de diodos emisores de luz (LED), mejorando así la eficiencia de extracción de luz del LED y su rendimiento luminoso (Yu, 2021).

www.bdigital.ula.ve

---

---

## CAPÍTULO 3

Planteamiento del problema

### 3. Planteamiento del Problema

Los polímeros y copolímeros fluorados se destacan en la industria por sus excepcionales propiedades de hidrofobicidad y lipofobicidad, fundamentales en numerosas aplicaciones industriales. Sin embargo, la síntesis y caracterización efectiva de estos compuestos enfrenta desafíos significativos, particularmente en relación con su limitada solubilidad. Esta restricción no solo afecta el procesamiento de los materiales, sino que también limita su eficacia y aplicabilidad en prácticas industriales.

Estudios precedentes han reportado esta limitación, (Cárdenas, 2005) incrementando la necesidad de optimizar los métodos de síntesis que mejoren las propiedades de solubilidad y el rendimiento de los polímeros fluorados. Proponiendo como opción la incorporación de otros monómeros, quiere decir, copolimerizar en distintas proporciones molares pudiendo obtener materiales fluorados con mejoras en su solubilidad.

#### 3.1. Hipótesis

La copolimerización entre monoitaconatos fluorados y el estireno en distintas proporciones permite la síntesis de nuevos materiales con propiedades mejoradas, combinando las características individuales de los monómeros. Esta investigación se centra en cómo estas combinaciones pueden influir en la solubilidad y otras propiedades fisicoquímicas, ofreciendo potenciales avances en la creación de nuevos materiales.

#### 3.2. Justificación

La investigación de la polimerización de los itaconatos fluorados con estireno, se desarrolla con la premisa de que estos copolímeros Estireno/itaconato fluorado tendrán mejoras en su propiedad de solubilidad, esta iniciativa radica en que en investigaciones anteriores (Cardenas, 2005) se realizaron algunas pruebas de solubilidad a los homopolímeros de itaconatos fluorados Poli( 1H,1H, 2H,2H perfluoro-n-alkil-itaconatos)s en varios solventes como acetona, cloroformo, hexano y tetrahidrofurano resultando la no disolución de los productos obtenidos. Mas, sin embargo, en esta misma referencia realizan copolímeros con estireno y mono alquilitaconatos los cuales son solubles en distintos solventes, sugiriendo que la propiedad de solubilidad podría mejorar con respecto al del homopolímero fluorado si se inserta otro monómero (estireno), formando así un copolímero soluble, pero manteniendo a su vez las propiedades de los materiales fluorados (Fried, 2014).



### 3.3. Objetivos

#### 3.3.1 Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar polímeros fluorados derivados del ácido itacónico y sus copolímeros con estireno en las proporciones molares 95/5, 90/10, 80/20, 70/30.

#### 3.3.2. Objetivos específicos:

- Sintetizar el mono 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato, estableciendo las condiciones de reacción, partiendo de ácido itacónico y el (1H, 1H, 2H, 2H) perfluoro-1-octanol como principales reactivos.
- Sintetizar los Homopolímeros y copolímeros de mono 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato con estireno, estableciendo las condiciones de reacción (iniciador, temperatura, tiempo de reacción).
- Caracterizar los productos de las diferentes síntesis (Punto de fusión, Solubilidad, Espectroscopia Infrarroja [FTIR] Resonancia Magnética nuclear [RMN]).
- Realizar un estudio de la viscosidad de los polímeros sintetizados con el fin de estimar el tamaño molecular de los copolímeros.
- Hacer un estudio térmico a los copolímeros utilizando análisis de termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DCS).

---

---

www.bdigital.ula.ve

# CAPÍTULOS 4 y 5

Parte experimental e Instrumentación

## 4. Parte experimental

### 4.1. Reactivos utilizados en la síntesis de monómeros, polímeros y copolímeros del mono fluorados derivados del ácido itacónico

Tabla 1. Reactivos

| <i>Nombre</i>                                 | <i>Grado de Pureza</i> | <i>Marca</i>   | <i>Pto fusión/<br/>Pto. Ebullición (°C)</i> |
|---|------------------------|----------------|---|
| 2,2 – azobisisobutironitrilo (AIBN)           | -                      | Adrich         | 102   |
| Acetato de etilo.                             | -                      | J.T. Baker     | 77,1  |
| Acetona                                       | HPLC                   | J.T. Baker     | 56  |
| Ácido Itacónico o metilensuccinico            |                        | Sigma          | 381   |
| Ácido Sulfúrico                               | 97%                    | Riedel-de Haën | 10,31/ 337                                  |
| Alcohol 1H, 1H, 2H, 2H – Perfluorooctan-1-ol. | -                      | -              | 103   |
| Cloroformo                                    | HPLC                   | J.T. Baker     | 61,2  |
| Diclorometano                                 | HPLC                   | J.T. Baker     | 40  |
| Estireno                                      | 99%                    | Aldrich        | 145   |
| n-hexano                                      | HPLC                   | J.T. Baker     | 68,7  |
| Metanol                                       | HPLC                   | J.T. Baker     | 64,7  |
| Tolueno                                       | 99,5%                  | Aldrich        | 110,6                                       |
| Peróxido de benzoilo                          | 97%                    | Merck          | 105   |

## 4.2. Síntesis de Monómeros

### 4.2.1. Síntesis del monómero 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconatos

La síntesis del mono 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato se realizó siguiendo el método reportado por (Cárdenas, 2005), con algunas modificaciones a las condiciones utilizadas en la investigación original. Estas modificaciones fueron necesarias para optimizar el rendimiento y la pureza del producto final.

El procedimiento para la síntesis de laboratorio de mono-1H, 1H, 2H, 2H itaconato de perfluorooctil (MIF-8) se describen en detalle a continuación:

En un balón de tres bocas equipado con una trampa de Dean & Stark y una columna de reflujo, se adicionó al balón una cantidad de ácido itacónico y el 1H, 1H, 2H, 2H perfluoro-1-octanol, en una relación molar 1:1,5 (mol: mol), la trampa se llenó con tolueno en exceso y se agregaron 12 gotas de ácido sulfúrico, utilizado como catalizador de la reacción. La mezcla se calentó en un baño de aceite a una temperatura de 140-145 °C, y manteniendo la temperatura dentro del balón entre 80-100 °C por

un tiempo de 4 horas. Al cumplir el tiempo de reacción se dejó enfriar la mezcla hasta percibir la formación de un precipitado blanco. Se separó el líquido del sólido sin disolver mediante decantación y luego se llevó a cabo una cromatografía de capa fina para dar seguimiento de la reacción. Después de separar el líquido del sólido, este se dejó secar, finalmente, se lavó con n-hexano y se secó al vacío. La recristalización del producto obtenido se realizó con diclorometano caliente. El producto se verificó por el punto de fusión.

**Tabla 2.** Condiciones iniciales de la síntesis del mono 1H,1H, 2H,2H perfluorooctil itaconato

|                   | <i>Ácido Itacónico</i><br>(g) | <i>Alcohol</i><br><i>Perfluorooctilo</i><br>(mL) | <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> (gotas) | <i>MIF-8</i> (g) |
|-------------------|-------------------------------|--|--|------------------|
| <i>Síntesis 1</i> | 1,0044                        | 3  | 12   | 2,8047           |
| <i>Síntesis 2</i> | 1,0043                        | 3  | 12   | 1,9319           |
| <i>Síntesis 3</i> | 1,0086                        | 3  | 12   | 1,6395           |

(a) Síntesis del del mono 1H,1H, 2H,2H perfluorooctil itaconato, durante 4 horas.

### 4.3. Síntesis de los Homopolímeros

La polimerización de los homopolímeros se obtuvo mediante una reacción en masa por radicales libres, utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador y peróxido de benzoilo (P.B), tomando en cuenta que las temperaturas del tiempo de vida media para este iniciador están comprendidas entre 70-85°C en una hora. Este proceso se caracteriza por su simplicidad, ya que se prescinde del uso de solventes. La reacción se realizó a temperaturas próximas al punto de fusión de los monómeros para asegurar una mezcla homogénea y facilitar una eficiente conversión de monómeros en polímero.

#### 4.3.1. Polimerización del monoéster 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato (PMIF-8)

Se pesó 0,3062g del mono 1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato y se adicionaron a un tubo de ensayo. Se agregó 1% molar de peróxido de benzoilo (P.B) como iniciador, y se tapó el tubo de ensayo. La mezcla se fundió y luego se llevó a un baño de aceite regulado a una temperatura entre 85 °C, bajo agitación constante; se dejaron durante un espacio de una hora y luego se cambian a una estufa previamente regulada a la misma temperatura del baño de aceite, dejándolos por 24 horas. Al finalizar el tiempo se retira el tubo de estufa y se dejó enfriar.

### 4.3.2. Polimerización del estireno (HPS)

La polimerización del estireno se realizó después de purificarlo mediante destilación al vacío, a una temperatura de 70-72 °C. Una vez obtenido el destilado de estireno, se procedió a la síntesis del homopolímero utilizando el siguiente método descrito:

En un tubo de ensayo se adiciono 0,55mL de estireno equivalentes a 0,5g del mismo y 1% molar de AIBN como iniciador. Se colocó en un baño de aceite previamente regulado a 60°C, bajo agitación constante, se dejó en el baño por una hora; al cabo de este tiempo, se pasaron a una estufa a la misma temperatura y se dejó por 24 horas. Al terminar el tiempo se sacó de la estufa y se deja enfriar. Las condiciones de la polimerización se detallan en la **Tabla 3**.

Para la purificación del producto, se agregó una cierta cantidad de cloroformo, hasta disolver completamente el sólido, una vez disuelto el sólido se le agrego metanol gota a gota con agitación constante hasta precipitar completamente el producto; se dejó reposar y se filtra al vacío.

### 4.4. Copolimerización PMIF-8 y estireno.

En tubos de ensayo previamente identificados, se agregó la cantidad necesaria de estireno y del monoéster fluorado que correspondan a las relaciones molares 95/5%, 90/10%, 80/20%, 70/30%, y se agregó a cada tubo 1% molar de AIBN usado como iniciador, las condiciones de síntesis se detallan en la **Tabla 3**. Los tubos se taparon y se colocaron en un baño de aceite a una temperatura de 60 °C, agitando hasta que se funda la mezcla, se dejan en el baño de aceite por un tiempo de 1 hora, al transcurrir el tiempo, se pasaron a una estufa a la misma temperatura del baño, y se dejaron los tubos durante 24horas. Al cumplirse el tiempo de reacción se retiraron los tubos y se dejaron enfriar.

Luego a los tubos se le agregó una cierta cantidad de cloroformo hasta disolver los sólidos, una vez disueltos, se les adiciono metanol gota a gota con agitación constante hasta que el producto reprecipito. Se dejó reposar, se filtró al vacío para separar el sólido del disolvente y se secó el producto.

**Tabla 3.** Condiciones de reacción en la polimerización y copolimerización del monoitaconato de perfluorooctil con estireno<sup>(a)</sup>.

| <i>Producto</i>              | <i>Relación de alimentación</i><br><i>MIF-8/S</i> | <i>MIF-8</i>    |  | <i>Masa de iniciador</i><br><i>(g)</i> |
|------------------------------|---|-----------------|--|--|
|                              |   | <i>Masa (g)</i> | <i>Moles (mol)</i><br>$\times 10^{-4}$         |  |
| <i>PS</i>                    | 1:0   | -               | -  | 0,005                                  |
| <i>S/MIF895/5</i>            | 95:5  | 0,1310          | 2,75   | 0,0064                                 |
| <i>S/MIF890/10</i>           | 90:10   | 0,2540          | 5,30   | 0,0077                                 |
| <i>S/MIF880/20</i>           | 80:20   | 0,5712          | 1,19   | 0,0108                                 |
| <i>S/MIF870/30</i>           | 70:30   | 0,9729          | 20,43  | 0,0148                                 |
| <i>PMIF-8</i> <sup>(b)</sup> | 0:1   | 0,3062          | 2,73   | 0,0034                                 |
| <i>Estireno</i>              | <b>Volumen (mL)</b>                               | <b>Masa (g)</b> | <b>Moles <math>\times 10^{-3}</math> (mol)</b> |  |
|                              | 0.55  | 0,5             | 4,80   |  |

a) Polimerizaciones en masa, empleando AIBN como iniciador (1% molar respecto a la cantidad total de monómeros) a una temperatura de 60°C por 24 horas.

(b) Condiciones de polimerización: Se usó 0,3062g de monómero y 1% molar de P.B como iniciador a 85°C por 24 horas

## 5. Instrumentación y técnicas

Para la caracterizar los monómeros sintetizados y su pureza, se utilizaron las técnicas de punto de fusión, espectroscopia de infrarrojo (FITR), solubilidad, espectroscopia de resonancia magnética de protones (<sup>1</sup>H-RMN), cromatografía de capa fina (TLC). Por su parte a los homopolímeros y copolímeros obtenidos se le realizaron estudios de FITR, solubilidad, <sup>1</sup>H-RMN, TLC y viscosidad. A continuación, se detallan los instrumentos y técnicas anteriormente mencionada.

### 5.1. Punto de Fusión

El punto de fusión es la temperatura a la cual una sustancia cambia de estado sólido a líquido, es una propiedad física característica de cada sustancia y será utilizado para identificar los productos de reacción.

Los puntos de fusión de los monómeros fueron medidos por medio de un microscopio óptico de polimerización con placa calefactora marcan Bristolscope-Bristoline, acoplado a un termómetro de precisión  $\pm 1^\circ$ .

## 5.2. Cromatografía de Capa Fina (TLC)

Es una técnica utilizada para separar compuestos químicos sobre una placa recubierta con material absorbente. Esta separación se basa en la distinta afinidad de los compuestos sobre una fase estacionaria y una fase móvil. Se utilizó especialmente para hacer seguimiento de la reacción de los productos sintetizados y polimerizados, compararlos con sus monómeros originales.

Para realizar el experimento, se disolvió una porción pequeña de las muestras de los monómeros (MIF-8), (HPS), y copolímeros en una cantidad mínima de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y se aplicaron, mediante el uso de capilares, alrededor de 1 cm del final de la placa (fase estacionaria). Después de evaporado el solvente con la muestra, se colocaron las placas de manera vertical en un recipiente de vidrio cerrado (cámara de desarrollo), que contenía una mezcla de acetona/ciclohexeno en proporción (1:2,5). Esta mezcla actuó como el eluyente (fase móvil) y el cual avanzó sobre la placa, arrastrando consigo las sustancias de la muestra. Finalmente, se extrajeron las placas, se secaron y se revelaron con una lámpara de luz ultravioleta visible (U.V.). En el caso del monómero de MIF-8, como sistema eluyente se empleó una mezcla de acetato de etilo/hexano en una proporción 1:3 y se reveló por medio de calor.

## 5.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja de una muestra, induciendo cambios en el momento dipolar de los enlaces individuales de la estructura bajo estudio, generando estados vibracionales (Carey, 2006). Cada enlace químico en una molécula absorbe energía en una región específica del espectro infrarrojo, lo que resulta en un espectro de absorción único. Al analizar la absorción a distintas longitudes de onda, se puede determinar los grupos funcionales que conforman las moléculas y los cambios de estos al copolimerizar.

Las muestras se analizaron en espectrofotómetro modelo 2000 de Perkin-Elmer. Los espectros de los monómeros fluorados (MIF-8) se obtuvieron en forma de pastillas de KBr, mientras que los espectros de los polímeros, y copolímeros se registraron en forma de películas obtenidas por evaporación de sus disoluciones en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) sobre ventanas de KBr. Finalmente, los espectros obtenidos fueron procesados con el software “*Spectrum 10.3.5*”.

## 5.4. Espectroscopia Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ -RMN)

Es una técnica analítica empleada para examinar la estructura molecular y la composición de moléculas orgánicas. Se fundamenta en la interacción de los núcleos atómicos con un campo magnético y un campo

electromagnético de radiofrecuencia para cambiar el spin nuclear de los átomos de hidrógenos y relajar y excitar los protones de la muestra (Pavia,2001). En este proceso, los protones de las moléculas absorben energía y posteriormente emiten señales. Estas señales son detectadas y analizadas para obtener un espectro único, dando información del número y tipo de hidrógenos diferentes que hay en la molécula.

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se registraron en un espectrofotómetro de RMN Bruker modelo DRX 300MHZ. Los monómeros fluorados y los copolímeros se disolvieron en cloroformo deuterado a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , para su análisis.

## 5.5 Viscosimetría

Es una técnica analítica que se utiliza para determinar los pesos moleculares de polímeros mediante la medición de la viscosidad de una solución de dicho polímero. Es la relación entre la viscosidad de una solución y las propiedades moleculares de los solutos disueltos. Se basa en la ecuación de viscosidad intrínseca, la cual relaciona la viscosidad de la solución polimérica con la concentración del polímero y su peso molecular. Una de las ecuaciones más utilizadas es la ecuación 1 de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \times \bar{M}_v^\alpha \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca,  $M$  es el peso molecular del polímero,  $K$  y  $\alpha$  son constantes específicas del polímero y del solvente a una temperatura dada.

El análisis se llevó a cabo utilizando un viscosímetro CANONN # E-999 de 50mL de capacidad, que fue sumergido en un baño de agua termostático a  $25^\circ\text{C}$ , y haciendo uso de cronometro marca Apple de 0,01 segundos de precisión usado para medir los tiempos de flujo “t”. El solvente usado para diluir los polímeros fue cloroformo y se prepararon soluciones de las distintas muestras con una concentración definida. El procedimiento empleado fue el siguiente:

Se pesó una cantidad calculada de polímero, se transfirió a un matraz aforado de 10mL. Luego, se agregó cloroformo suficiente para disolver el copolímero. La solución se tapó y se dejó reposar durante 24 horas, para garantizar la disolución completa. Una vez disuelto el copolímero, y el homopolímero de estireno, las soluciones del matraz se llevaron al aforo con cloroformo. La solución se añadió al viscosímetro y se dejó en el baño termostático durante aproximadamente 20min, para proceder con las lecturas del tiempo de flujo. Estas lecturas se realizaron por triplicado para cada muestra. En cada lectura de las distintas soluciones, se midió el tiempo de flujo del solvente puro (cloroformo) y con



estos datos se calculó la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) entre la solución polimérica y el solvente puro por medio de la ecuación 2.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

$t$  = tiempo de flujo de la solución

$t_0$  = tiempo de flujo del solvente puro

Seguidamente, se determinó la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ), la cual se obtuvo por la relación:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \text{Ecuación 3}$$

A partir de estos datos, se calculó la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ) utilizando la ecuación: (Katime, 1994)

www.bdigital.ula.ve

$$[\eta]^2 = \frac{(\eta_{sp} + \ln \eta_r)}{C^2} \times 2 \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

$C$  = concentración de la solución

Como el valor de la viscosidad se relaciona con el peso molecular mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, mencionada (ecuación 1), se aplicó para el cálculo final de los pesos molecular.

$$[\eta] = K \times \bar{M}_v^\alpha$$

Para el poliestireno, los valores de dichas constantes en cloroformo a 25°C son: (Brandrup, 1999)

$$K = 11,2 \times 10^{-3} (\text{mL/g})$$

$$\alpha = 0,73$$

$\bar{M}_v$  = peso molecular viscosidad promedio

## 5.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica mide la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura. Los análisis termogravimétricos se realizaron empleando un termoanalizador Perkin-Elmer TGA-7 y un microprocesador PE-Nelson. Se utilizaron entre 5 y 10mg de muestra. Los barridos se efectuaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de temperatura comprendido entre 35-600°C, bajo atmosfera de nitrógeno con un flujo de 30mL/min.

## 5.7. Calorimetría diferencial de barrido (DCS)

Esta técnica mide el flujo de calor absorbido o producido por una muestra sometido a un programa de temperatura apropiado, el flujo de calor es medido por monitores del gradiente de temperatura entre la muestra y un material de referencia. Las calorimetrías diferenciales de barrido se registraron con un calorímetro Perkin-Elmer con una celda de análisis DCS-7. Se utilizaron entre 5 y 10mg de muestra. Los barridos se efectuaron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de temperatura entre -70 y 120°C, bajo atmosfera de nitrógeno con un flujo de 30mL/min.

El procedimiento para la realización del análisis DSC es el siguiente:

Se pesó la cantidad requerida del polímero correspondiente, se colocó en el equipo y enfriarlo a -70°C, luego se mantuvo durante 20 minutos. Posteriormente, el primer calentamiento se realizó a una velocidad de barrido de 10°C/min, hasta alcanzar los 120°C, se mantuvo la muestra a esta temperatura durante 20 minutos, luego se enfría nuevamente a -40°C a la misma velocidad de escaneo, se dejó que la muestra permaneciera a esta temperatura nuevamente durante 20 minutos, y luego realizar un segundo calentamiento en la misma condición del primer calentamiento.

www.bdigital.ula.ve

---

---

## CAPÍTULO 6

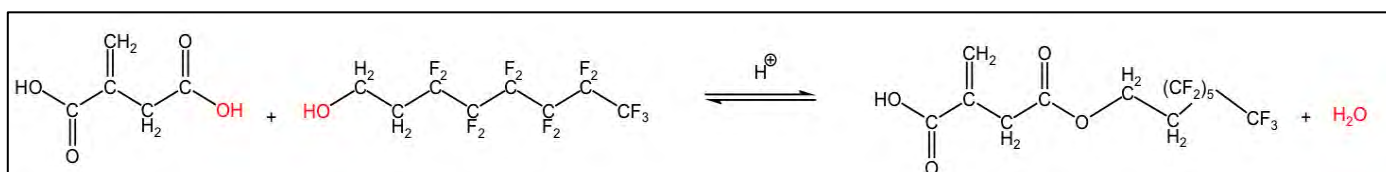
Resultados y Discusión

## 6. Resultados y Discusión

En este trabajo se desarrolló la síntesis y caracterización del mono (1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctil itaconato (MIF-8), su polímero (PMIF-8), el poliestireno (PS) y varios copolímeros del MIF-8 con PS. A continuación, se detallan los resultados de la síntesis y la caracterización de los productos obtenidos.

### 6.1. Síntesis y caracterización del mono (1H,1H,2H,2H perfluorooctil itaconato (MIF-8))

Al fin de obtener los copolímeros de estireno con el mono-1H, 1H, 2H, 2H itaconato de perfluorooctil (MIF-8), se inició con la preparación del MIF-8, la cual se llevó a cabo mediante la **Reacción 1**:



**Reacción 1.** Síntesis del ácido itacónico con alcohol de perfluorooctilo

Esta se realizó empleando la metodología previamente propuesta por (Cárdenas, 2005) Con algunas modificaciones como tiempo y temperatura de reacción, así como incremento del catalizador, las condiciones iniciales se indican en la **Tabla 2**. Una vez obtenido el MIF-8, este se purifica a través de decantación, lavado con n-hexano, y recristalización usando diclorometano caliente. La pureza del MIF-8 se confirma mediante la determinación de su punto de fusión. Los resultados obtenidos con las diferentes síntesis se muestran en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** Resultados de la síntesis del mono 1H,1H,2H,2H perfluorooctil itaconato<sup>(a)</sup>

| <i>Muestra</i>    | <i>Rendimiento (%)<sup>(b)</sup></i> | <i>Temperatura de reacción (°C)</i> | <i>Pto. fusión (°C)</i> | <i>Solubilidad</i>              | <i>Aspecto físico</i> |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| <i>Síntesis 1</i> | 76,49                                | 90-100                              | 86-87                   | Acetona                         |                       |
| <i>Síntesis 2</i> | 52,69                                | 85-90                               | 85-89                   | metanol,<br>hexano<br>caliente, | Polvo<br>blanco       |
| <i>Síntesis 3</i> | 44,71                                | 80-90                               | 86-90                   | Diclorometano<br>caliente       |                       |
| <i>MIF-8*</i>     | 49,3                                 | 80-100                              | 84-86                   | Acetona                         | Polvo<br>Blanco       |

(a) Síntesis del ácido itacónico con 1H,1H,2H,2H perfluorooctilo, con 12 gotas de ácido sulfúrico por 4 horas.

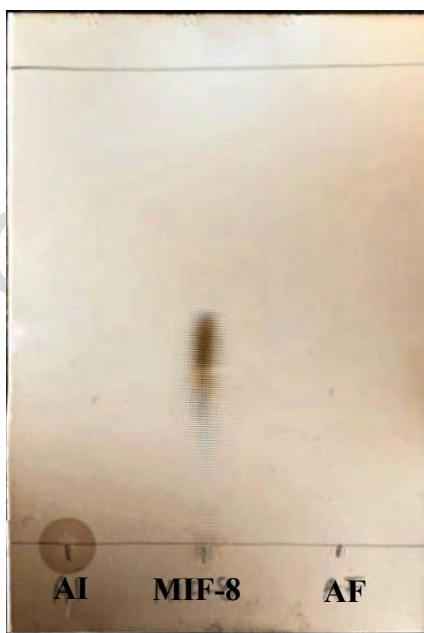
(b) Determinado con base a la cantidad total de monómero

(c) Factor de retención

\* Condiciones de síntesis (Cárdenas, 2005)

Estos resultados son comparables en términos de punto de fusión y otras propiedades los reportados en la síntesis realizada previamente (Cárdenas, 2005), lo que indica la obtención del producto esperado, cabe destacar que se introdujeron algunas modificaciones en la síntesis, como la variación en la cantidad de catalizador (ácido sulfúrico) y la temperatura de reacción. Logrando observar que al incrementar la temperatura de reacción aumento el porcentaje de rendimiento, resultado favorable en comparación a este estudio referencial.

El monitoreo del producto y la verificación de que esté libre de reactantes se realizó mediante cromatografía de capa fina (TLC). En este estudio, se analizaron el monómero, el ácido itacónico (AI), y el alcohol perfluorooctilo (AF), utilizando el procedimiento descrito en la sección experimental, donde se empleó una mezcla de acetato de etilo y hexano en una proporción de 1:3, como sistema eluyente, el cual se selecciona considerando sus polaridades. Finalmente, para revelar las manchas se aplicó calor, el cromatograma se muestra en la **Figura 18**.



**Figura 18.** Cromatografía de TLC del MIF-8 con sus reactivos de partida AI y AF

En la TLC, se observó al extremo izquierdo la muestra de ácido itacónico (AI), donde aparece una mancha que no se desplaza por la fase estacionaria y quedando en el origen, cerca del frente del solvente debido a la alta polaridad del compuesto en comparación con la fase móvil. En el extremo derecho, correspondiente al alcohol fluorado (AF), no se observa ninguna mancha visible, ya que el alcohol se puede evaporar en el proceso. En el centro de la placa, se presenta una mancha clara y bien definida, indicando que el producto formado, en este caso el MIF-8 está libre de los reactivos de partida. Este producto muestra propiedades de retención distintas y características químicas (como la polaridad y

solubilidad) que difieren tanto del ácido itacónico como del alcohol fluorado bajo las condiciones específicas del TLC.

Para verificar la síntesis y la estructura química del (MIF-8), se realizaron análisis de espectroscopía por infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear protónica (<sup>1</sup>H-RMN). En el análisis FTIR, se prepararon pastillas de KBr para el análisis del monómero, mientras que para el análisis de <sup>1</sup>H-RMN, la muestra se disolvió en cloroformo deuterado a 50°C. Los espectros obtenidos, junto con sus respectivas asignaciones espectrales, se presentan a continuación.

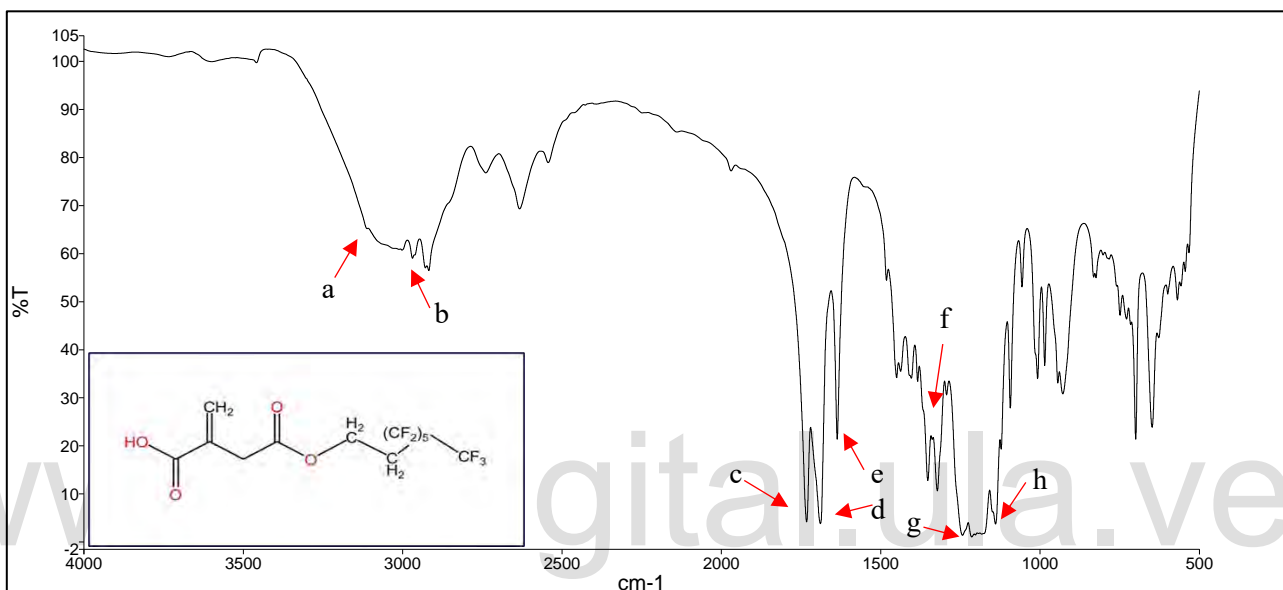


Figura 19. Espectro de FTIR del MIF-8.

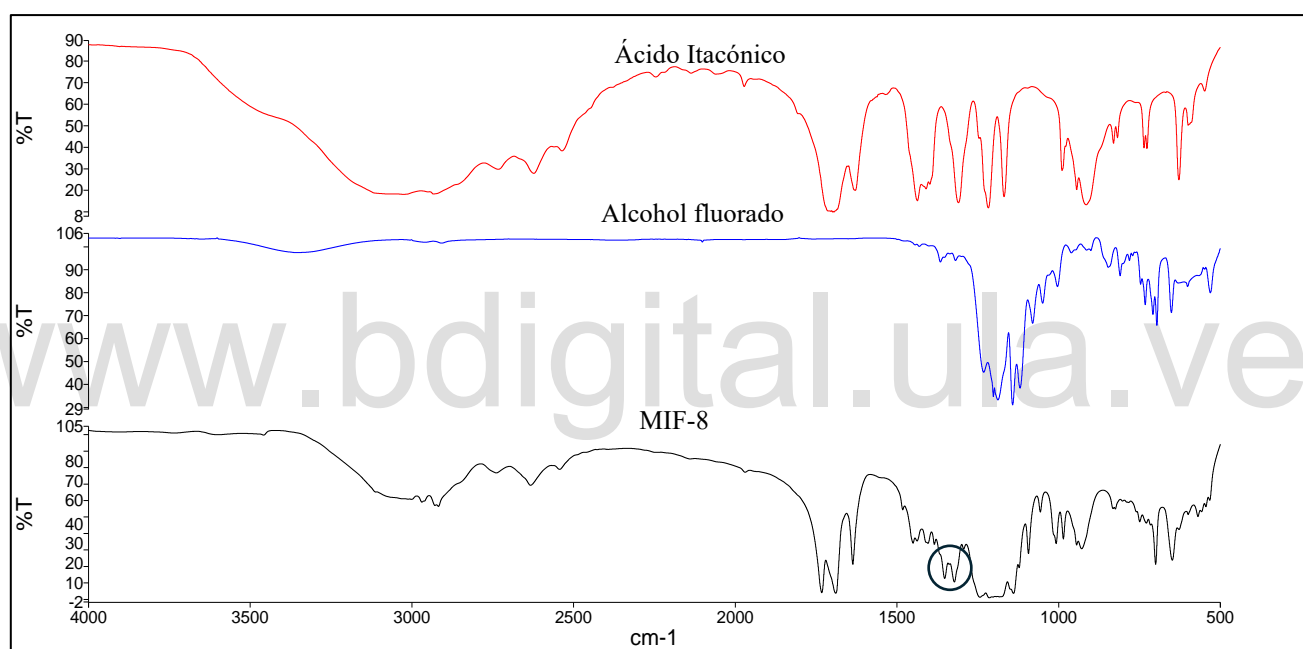
Tabla 5. Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR del MIF-8

| Banda                        | a       | b                               | c       | d       | e                   | f   | g       | h       |
|------------------------------|---------|---------------------------------|---------|---------|---------------------|---|---------|---------|
| <i>v</i> (cm <sup>-1</sup> ) | 3230,30 | 2969,00<br>2918,30              | 1732,61 | 1689,01 | 1636,41             | 1453<br>1430                                      | 1243,68 | 1138,80 |
| Asig                         | U O-H   | UC <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H |         |         | UC=C <sub>ole</sub> | U <sub>sim</sub> O-C-O<br>U <sub>asim</sub> O-C-O | U C-O   | UC-F    |

En el espectro mostrado en la **Figura 19**, se muestran las señales características a la estructura del MIF-18, con las asignaciones de las bandas del espectro IR detalladas en la **Tabla 5**. Se espera las bandas asociadas a las vibraciones correspondientes de los grupos funcionales, que se mantienen de los reactivos de partida, tanto del ácido como del alcohol fluorado. Las bandas determinantes en la formación del nuevo grupo funcional son las bandas correspondientes a las asignaciones c y f (1732,61 y 1453), respectivamente que confirma la esterificación. La presencia de un nuevo grupo carbonilo en número de

onda más alto, que el carbonilo que se conserva. En los ésteres, el doble enlace carbonilo ( $C=O$ ) tiende a ser menos polar que en los ácidos carboxílicos. Esto se debe a los efectos de atracción de densidad electrónica del grupo alcoxi lo que disminuye la polaridad del enlace  $C=O$ , y aparece la banda a una frecuencia mayor, con respecto al ácido, que sale a frecuencia más baja por su conjugación con el doble enlace. (Silverstein, 2005).

Por otra parte, el espectro del producto obtenido se comparó con el de los reactivos de partida a fin de confirmar que la reacción efectivamente se llevó a cabo. Esta comparación se muestra en la **Figura 20**, en el espectro del MIF-8 no se observa la señal de OH correspondiente al alcohol, pero sí aparecen las señales características del grupo éster, tanto el carbonilo, como las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces C-O-C del producto de reacción.



**Figura 20.** Comparación de los reactivos de partida (*ácido itacónico* y *alcohol fluorado*) con el MIF-8.

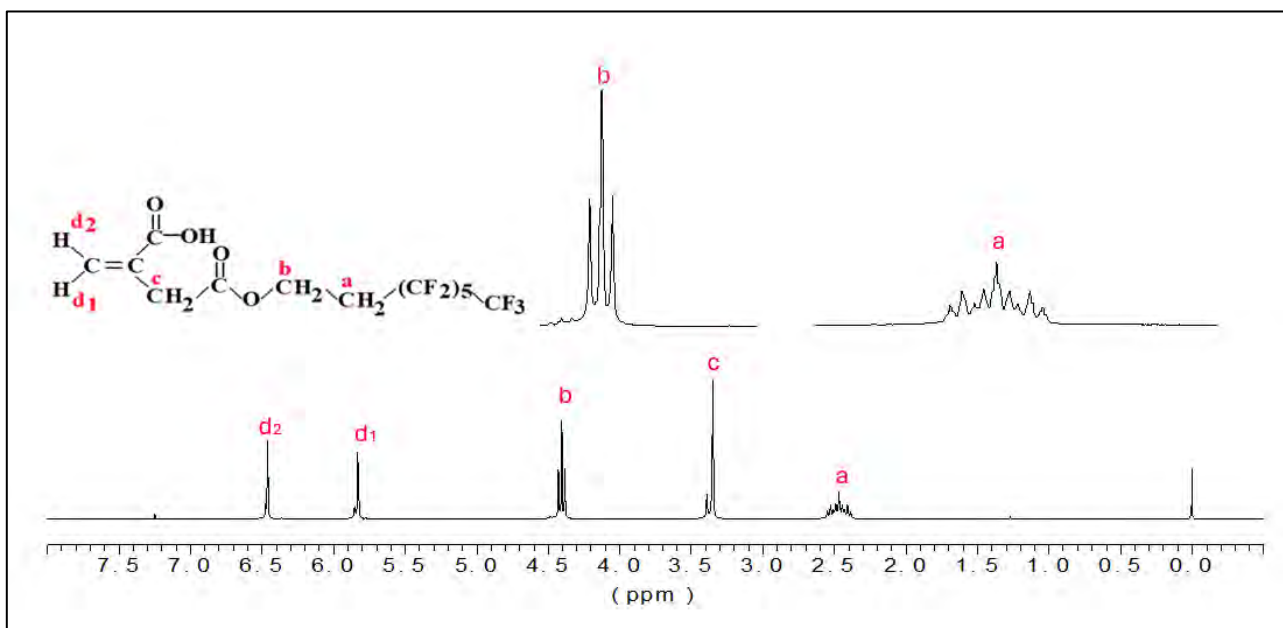


Figura 21. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del MIF-8

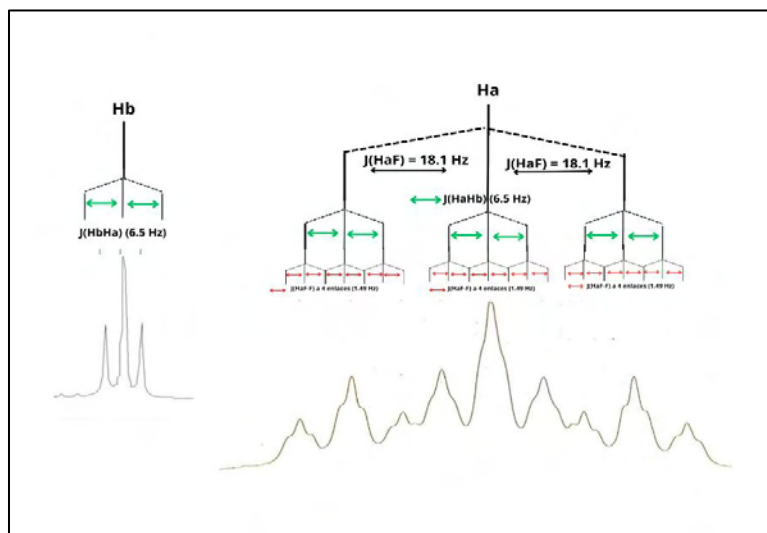
Tabla 6. Asignación de las señales de RMN

| Señal          | d2  | d1  | c   | b   | a   |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\delta$ (ppm) | 6,4 | 5,9 | 4,4 | 3,4 | 2,5 |
| Integral       | 1   | 1   | 2   | 2   | 2   |
| Multiplicidad  | s   | s   | t   | s   | m   |

De igual manera, en la **Figura 21** se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto, donde se identifican todas las señales características del MIF-8, resumidas en **Tabla 6**, donde se muestra la información característica en cuanto desplazamiento químico, integración y multiplicidad correspondiente al producto de reacción. Cabe resaltar que la ausencia de la señal correspondiente a un protón en el alcohol fluorado en 3,974ppm (SBDS, 2010) desaparece, lo cual es indicativo del producto de esterificación formado. Las señales (d<sub>1</sub> y d<sub>2</sub>) corresponde a los protones vinílicos donde claramente la rigidez del doble enlace muestra el hidrogeno enlazado al carbono Sp<sup>2</sup> más cerca del grupo acido a un campo bajo por mayor desapantallamiento. Luego a campo más alto se muestran diferentes protones alifáticos metilénicos con ambientes químicos diferentes. Las señales a y b desdobladas poseen constantes de acoplamiento que



confirman su proximidad en la estructura tal como se muestra en la figura adjunta, donde a y b son hidrógenos sobre carbonos vecinos y la multiplicidad de a corresponde a desdoblamientos superiores por acoplamiento con los átomos de flúor vecinos, cuyas constantes de acoplamiento son respectivamente 6,7 Hz, 18,1Hz y 1,49Hz.



## 6.2 Síntesis y caracterización de los polímeros

### 6.2.1. Polimerización del PMIF-8.

Los primeros intentos de polimerización de MIF-8 se llevaron a cabo usando AIBN como iniciador a una temperatura de reacción de  $60^\circ\text{C}$ , sin embargo, los resultados obtenidos de los análisis de los IR y RMN demuestran que no se obtuvo polímero, esto se evidenció por la persistencia de la señal del doble enlace en el espectro IR. Posteriormente, se realizó una nueva polimerización del MIF-8, esta se realizó bajo condiciones específicas, detalladas en la **Tabla 3**, pero cambiando el iniciador por peróxido de benzoilo (P.B), como iniciador a una temperatura de reacción de  $85^\circ\text{C}$ , el producto resulto ser un sólido amarillento, totalmente insoluble en los solventes empleados. La estructura y composición del polímero resultante son analizadas mediante espectroscopía por infrarrojo (IR) el cual se muestra en la **Figura 22**, realizado en pastillas de KBr, y las asignaciones de bandas se detallan en la **Tabla 6** del PMIF-8.



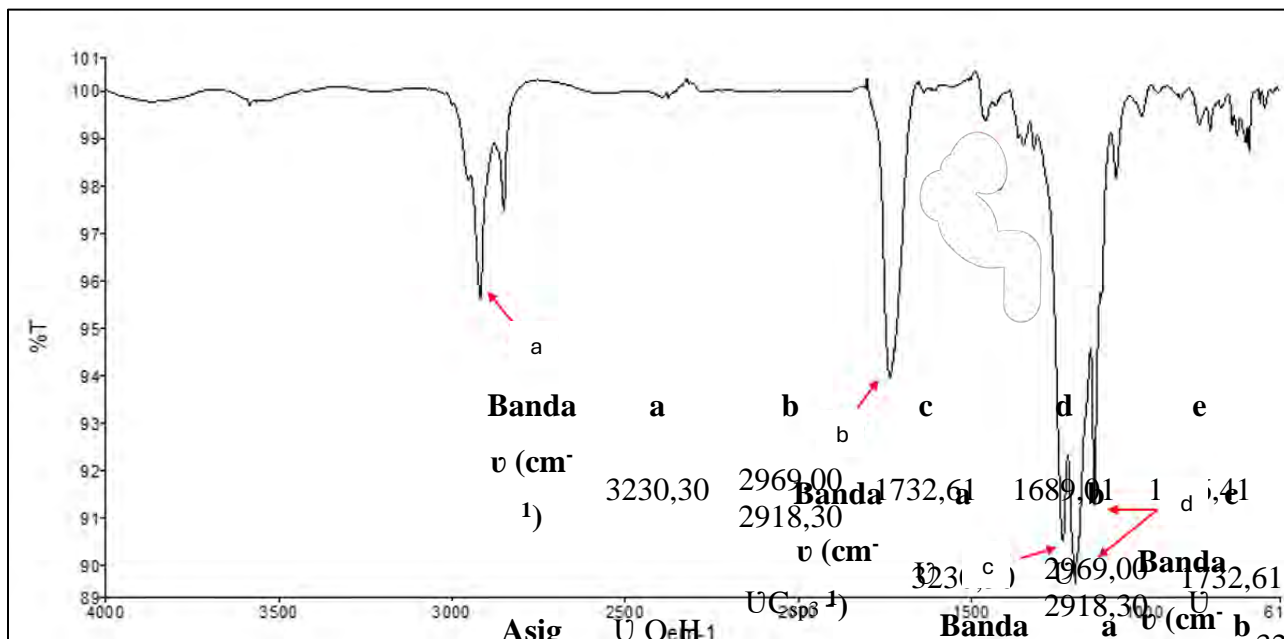


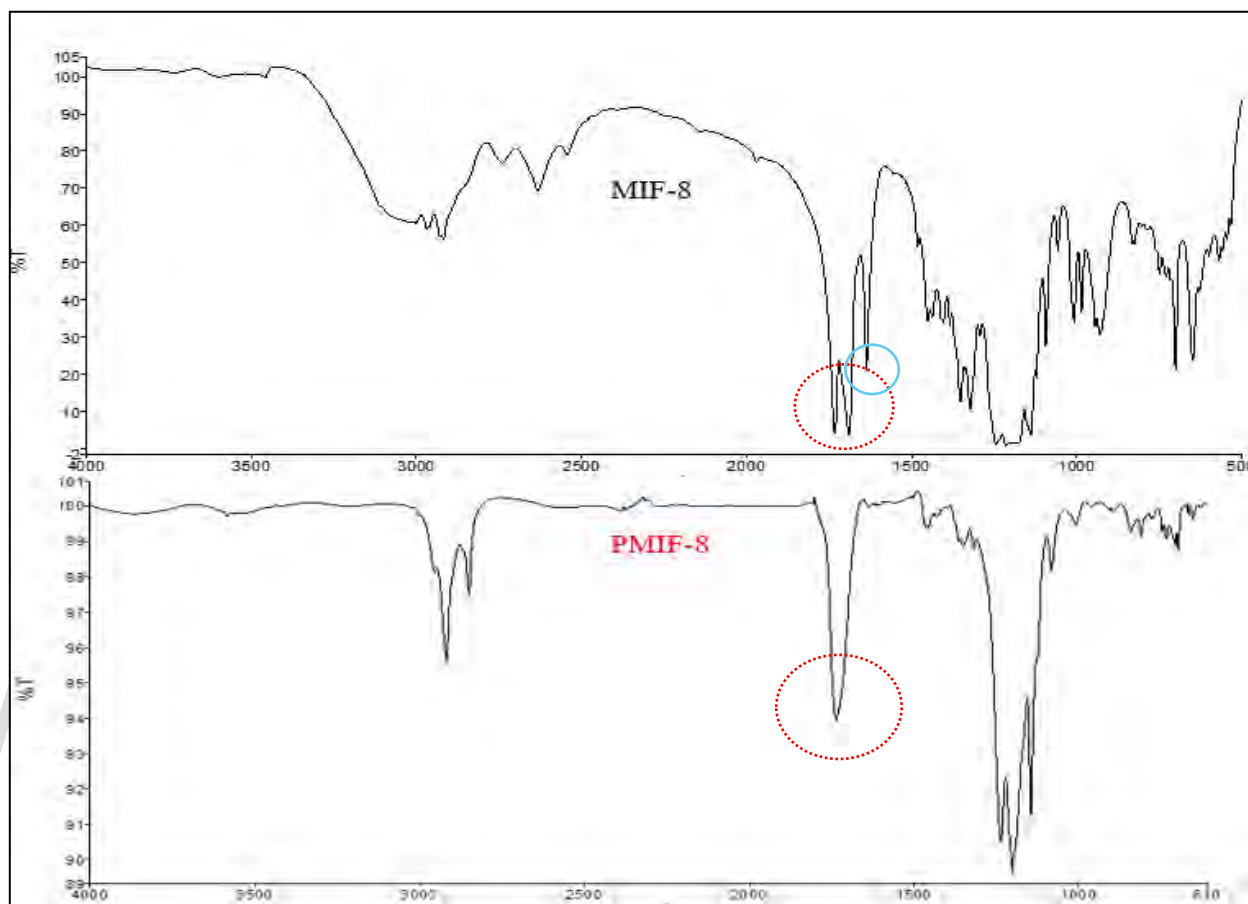
Figura 22. Espectro de FTIR del PMIF-8

Tabla 7. Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR del PMIF-8

| Banda         | a                                 | b       | c       | Asig    | U                                      |
|---------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|--|
| $v (cm^{-1})$ | 2956,00<br>2919,05                | 1735,40 | 1236,10 | 1145,30 | O-H<br>C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H |
| Asig          | U C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H | U C=O   | U C-O   | U C-F   |  |

En el espectro IR, se observan las bandas esperadas correspondiente a la UCR del polímero. A  $1735\text{cm}^{-1}$  se encuentra un pico característico de estiramiento del carbonilo (C=O), y a diferencia del monómero, donde las señales del carbonilo del ácido carboxílico y de los ésteres aparecen diferenciadas, en el polímero ambas señales coinciden en la misma frecuencia. Específicamente las bandas de los carbonilos, que en el monómero aparece en  $1689\text{cm}^{-1}$  y  $1732,61\text{cm}^{-1}$  para el ácido y el éster respectivamente, se unifican en una señal a  $1735\text{cm}^{-1}$ , debido a la conjugación con el doble enlace, ya que la polimerización ocurre a través de los dobles enlaces olefinicos, lo cual es evidenciado en el espectro infrarrojo por la ausencia de la señal de vibración  $U\ C=C_{olef.}$ , que en el monómero aparece en  $1636\text{cm}^{-1}$ .

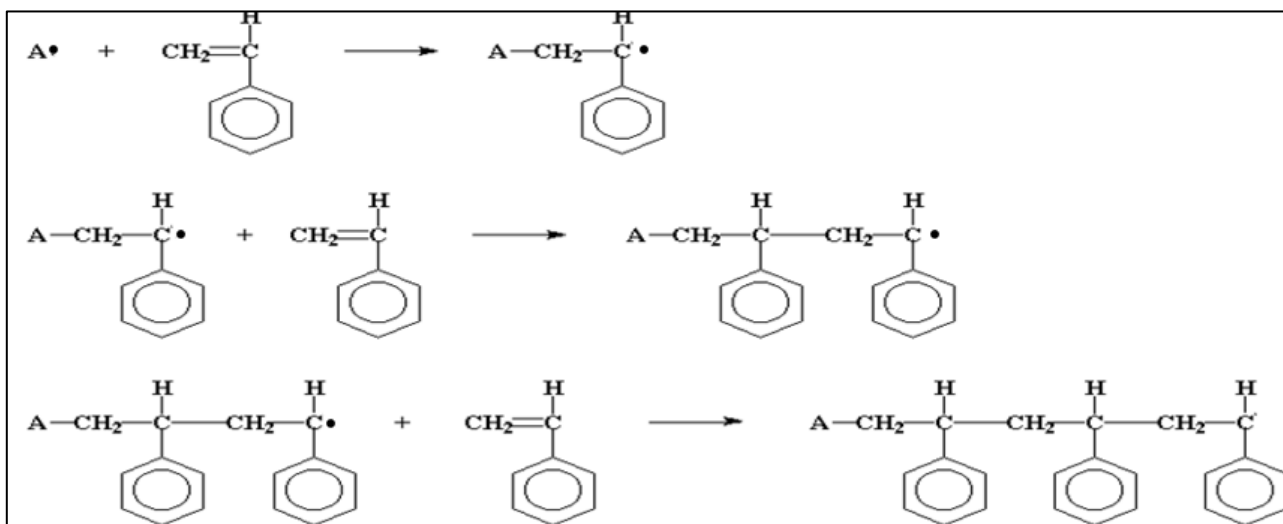
En la **Figura 23**, se evidencian los aspectos que se resaltaron anteriormente donde el círculo rojo corresponde a la unificación de los carbonilos en el polímero y el círculo azul a la desaparición de la vibración de los carbonos olefinicos lo cual es una evidencia concluyente de que la polimerización se ha completado satisfactoriamente.



**Figura 23.** Comparación de los Espectros de FTIR del MIF-8 y PMIF-8

### 6.2.2. Polimerización del estireno

Las condiciones de polimerización empleadas para el estireno fueron tomadas de un estudio previo realizado por Cárdenas (2005). Previamente destilado, el estireno se polimerizó utilizando AIBN como iniciador, las condiciones de reacción se detallan en la **Tabla 3**. Los resultados de la polimerización se muestran en la **Tabla 8**. La decisión de incorporar estireno en la reacción se basó en la posibilidad de que al copolimerizarlo con el MIF-8 mejorara la solubilidad del polímero resultante, ya que el PMIF-8, es completamente insoluble en la totalidad de solventes empleados, pero que a su vez pudiera mantener algunas de sus otras propiedades, según lo reportado en estudios anteriores (Fried, 2014). A continuación, se presenta la reacción de polimerización del estireno, **Reacción 2**:



Reacción 2. Polimerización del estireno

En el espectro de FTIR del poliestireno obtenido se muestra en la **Figura 24** junto con la **Tabla 7**, que detalla las asignaciones de las bandas más importantes. Este espectro se compara con un modelo reportado, tomado del programa (PerkinElmer, 2010).

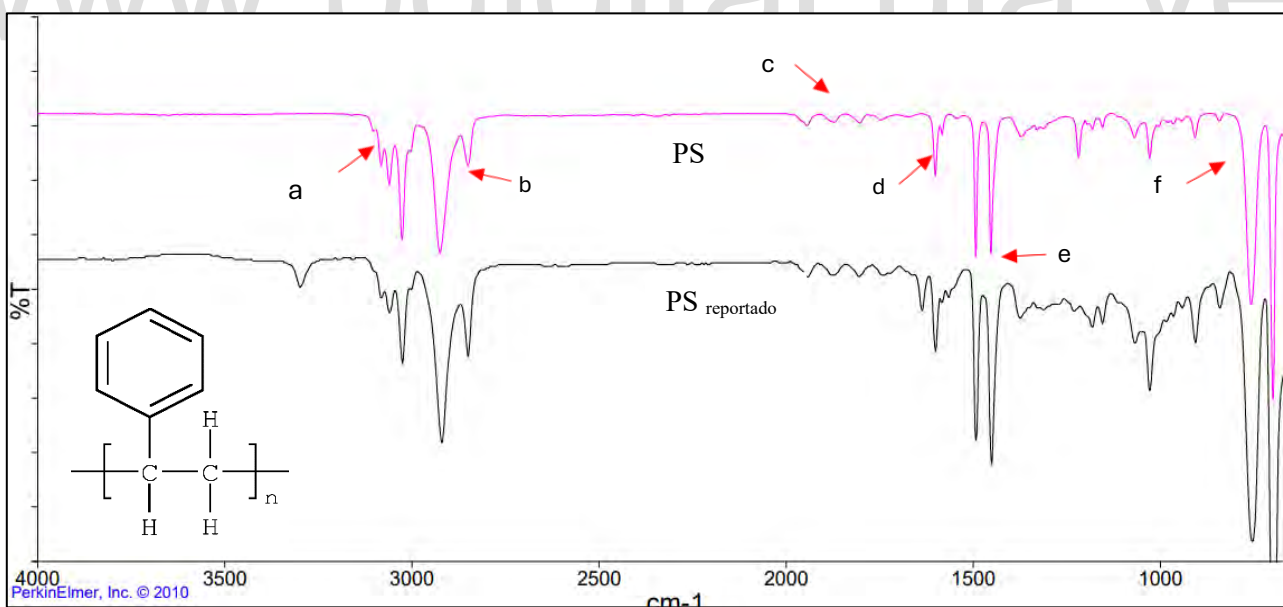


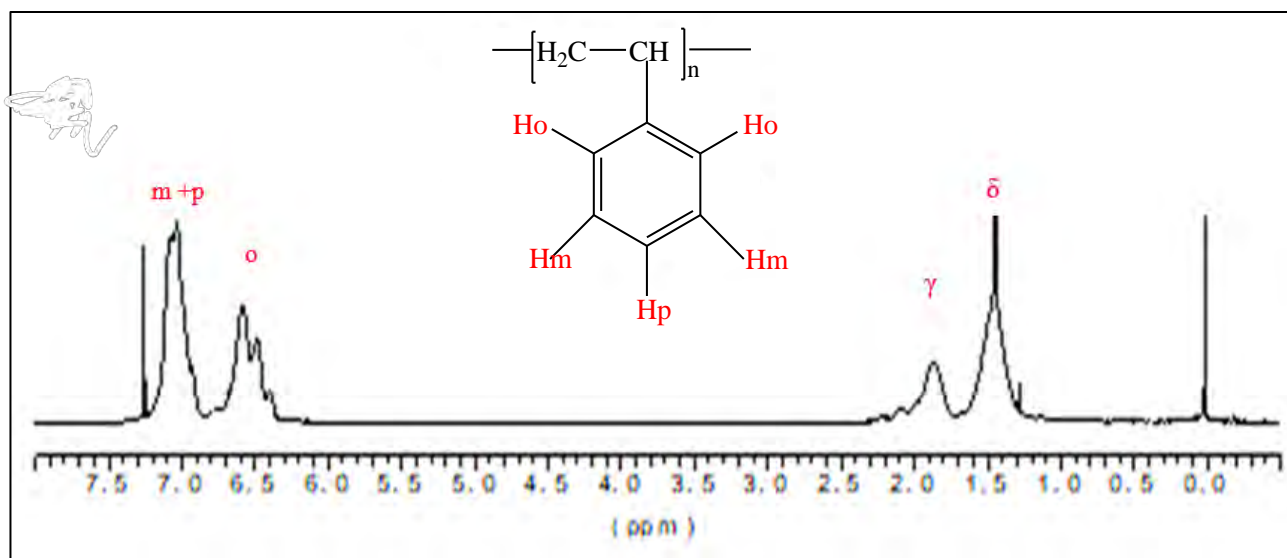
Figura 24. Espectro FTIR Poliestireno (PS) y PS reportado

**Tabla 8.** Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR del PS

| Banda                      | a                        | b                     | c                        | d                     | e                            | f                            |
|----------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 3802,5<br>3061<br>3026,5 | 2922,7<br>2850,3      | 1800-2000                | 1601,6                | 1494,4<br>1452,9             | 698,75                       |
| Asig                       | U C <sub>sp2</sub> -H    | U C <sub>sp3</sub> -H | Aromático monosustituido | U C=C <sub>arom</sub> | $\delta$ C <sub>sp3</sub> -H | $\delta$ C <sub>sp2</sub> -H |

La **Figura 24**, muestra la evidencia experimental que la polimerización del estireno ocurrió, ya que ambos espectros son significativamente similares, lo que confirma que el producto obtenido es el esperado. Se observan las principales bandas de la UCR del estireno que corresponden a los grupos funciones: aromático monosustituidos y vibraciones de C-H alifáticas. Estos resultados son correspondientes con la estructura química del poliestireno, ya que no se evidencia la banda correspondiente a la vibración de C=C olefinicos ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ), que es el grupo funcional por donde ocurre la polimerización. (SBDS, 1999)

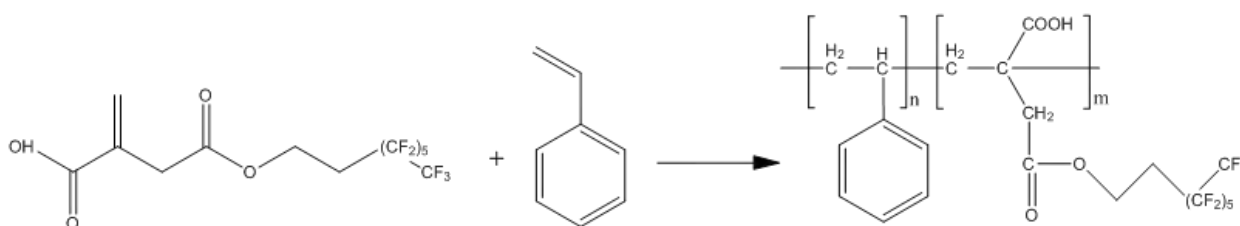
Por otro lado, se realizó el estudio del espectro de  $^1\text{HRMN}$  del poliestireno, reportado en la literatura, (Randall, 1977), este proporciona una descripción de las señales y asignaciones de este espectro. La **Figura 25** muestra dicho espectro, y la verificación las estructuras químicas implicadas en el estudio de copolimerización.

**Figura 25.** Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del PS

### 6.3. Síntesis y Caracterización de copolímeros entre estireno (S) y monoitaconato de perfluorooctil (MIF-8).

Las condiciones de copolimerización empleadas en este estudio se basaron en metodologías previamente reportadas por (Cárdenas,2005). La polimerización se realizó en masa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas, utilizando 1% de AIBN como iniciador, se ajustaron las proporciones de alimentación de estireno y monoitaconato de perfluorooctil en relaciones molares de 95/5%, 90/10%, 80/20%, y 70/30%. Estas condiciones se detallan en la **Tabla 3**.

El propósito de esta copolimerización fue mejorar la solubilidad del polímero resultante, PMIF-8, manteniendo sus propiedades esenciales. En la **Reacción 3** se muestra de manera esquemática la reacción de copolimerización del estireno con el MIF-8



**Reacción 3.** Copolimerización del estireno con el MIF-8

Para identificar claramente los copolímeros resultantes entre el estireno (S) y el MIF-8, se adoptó la nomenclatura S/MIF8X/Y, donde 'X' y 'Y' indican las proporciones molares de estireno y MIF-8, respectivamente, conforme la relación de alimentación utilizada. Como se mencionó anteriormente, también se sintetizaron homopolímeros, específicamente PMIF-8 y PS, que se emplearon como bases de referencia para realizar análisis comparativos.

La **Tabla 9** resume las condiciones definidas y los resultados de la copolimerización entre el estireno y el monoitaconato de perfluorooctilo, detallando parámetros como la proporción de monómeros y sus rendimientos. Los copolímeros obtenidos son sólidos blancos, con la consistencia de una pasta dura, estos copolímeros resultaron ser solubles en cloroformo, THF (tetrahidrofurano), diclorometano y acetona. No obstante, la solubilidad disminuye notablemente en la proporción de 70/30; esta reducción se atribuye al mayor contenido del MIF-8 en la mezcla, lo que limita su solubilidad solo acetona.

**Tabla 9.** Condiciones de polimerización y copolimerización y resultados obtenidos en la síntesis de copolímeros entre el estireno y monoitaconato de perfluorocilo<sup>(a)</sup>

| <i>Producto</i>    | <i>S/MIF-8<br/>(mol: mol) <sup>(b)</sup></i> | <i>Composición<br/>molar del<br/>copolímero<sup>(c)</sup></i> | <i>Rendimiento<br/>(%) <sup>(d)</sup></i> |
|--------------------|--|---|---|
| <i>PS</i>          | 1:0  | 100:0   | 88,7                                      |
| <i>S/MIF895/5</i>  | 95:5   | 94:6,1  | 75,45                                     |
| <i>S/MIF890/10</i> | 90:10  | 93:7,0  | 70,30                                     |
| <i>S/MIF880/20</i> | 80:20  | 76:24   | 68,39                                     |
| <i>S/MIF870/30</i> | 70:30  | 73,3:26.7   | 66,90                                     |
| <i>PMIF-8</i>      | 1:0  | 0:100   | 84,65                                     |

- (a) Polimerización en masa, empleando AIBN como iniciador 1% molar respecto a la cantidad total de monómero (MIF-8) y (S) a una temperatura de 60° por 24 horas.
- (b) Relación molar de los reactantes S-MIF-8
- (c) Determinada por <sup>1</sup>H- RMN.
- (d) Determinado con base a la cantidad total de monómeros.
- (e) Polimerización en masa, empleando P. B como iniciador 1% molar respecto a la cantidad total de monómero a una temperatura de 85° por 24 horas

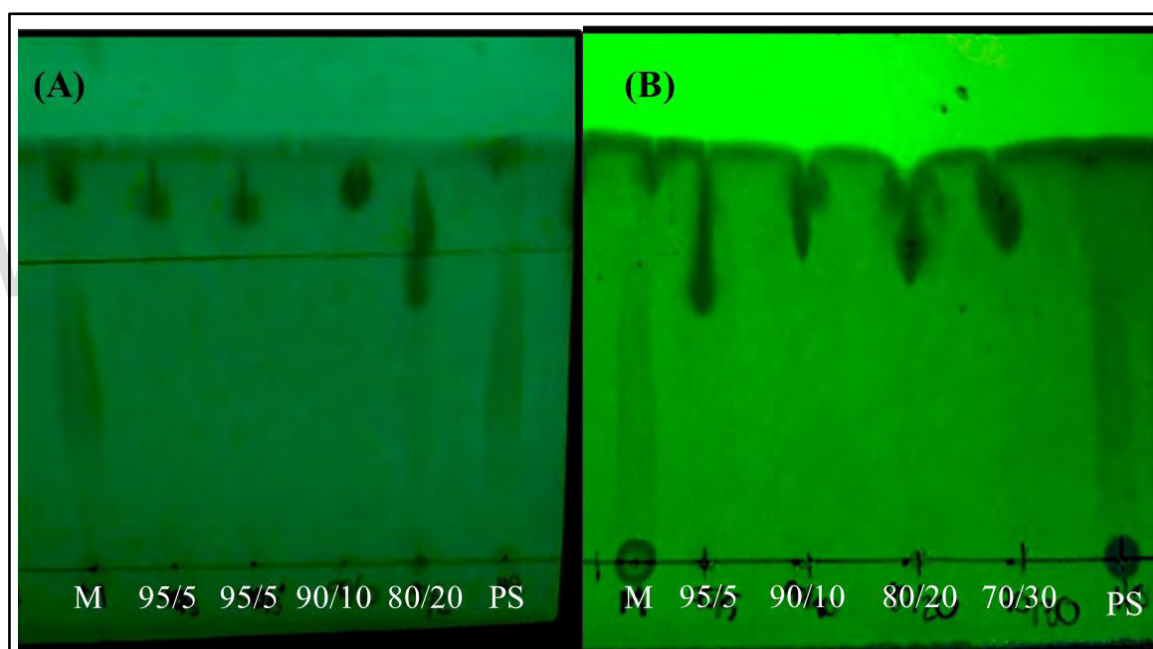
De acuerdo con la **Tabla 9**, la composición de los copolímeros obtenidos se aproxima a las proporciones esperadas según las relaciones de alimentación, aunque se observa una tendencia a incorporar menos MIF-8 de lo esperado. Esto indica que el MIF-8 se incorpora al polímero, pero en una cantidad ligeramente menos que la teórica, estas composiciones fueron determinadas experimentalmente por <sup>1</sup>H-RMN.

A pesar de estas similitudes, se observan pequeñas variaciones que podrían atribuirse a factores como la reactividad diferencial de los monómeros. Esta reactividad se refiere a las distintas capacidades de los monómeros para participar en la reacción de copolimerización. En el caso del estireno y el MIF-8, sus diferentes propiedades químicas y estructurales afectan sus velocidades de reacción. El MIF-8, siendo un monómero fluorado, puede tener una menor reactividad comparado con el estireno debido a la fuerte electronegatividad de los átomos de flúor, que estabilizan la molécula y la hacen menos propensa a reaccionar.



#### 6.4. Análisis Cromatográfico (TLC)

Los copolímeros obtenidos se sometieron a un análisis de TLC para monitorear el producto final y confirmar que estuvieran libres de reactantes residuales, así como comprobar que estos no fuesen una mezcla de polímeros. En el procedimiento experimental para la cromatografía, se utilizó una mezcla de eluyentes de acetona y ciclohexeno en una proporción de 2.5:1, aunque también se probaron otros sistemas eluyentes sin obtener resultados, incluyendo acetona pura. Estos eluyentes proporcionaron los mejores resultados para los copolímeros. Los cromatogramas obtenidos fueron complejos, mostrando manchas alargadas con factores de retención ( $R_f$ ) variados, que se pueden atribuir a la combinación los diferentes factores como: la diferente composición de monómeros o la distribución de pesos moleculares. Es importante recalcar en este punto que cada uno de estos copolímeros está constituido por una mezcla heterogénea de cadenas con pesos moleculares y composiciones diferentes. Las TLC obtenidas se ilustra en la **Figura 26**.



**Figura 26.** Cromatograma de los copolímeros en las distintas proporciones molares con los homopolímeros y una mezcla de ambos, eluyente acetona (A) y mezcla acetona y ciclohexeno en una proporción de 2.5(B)

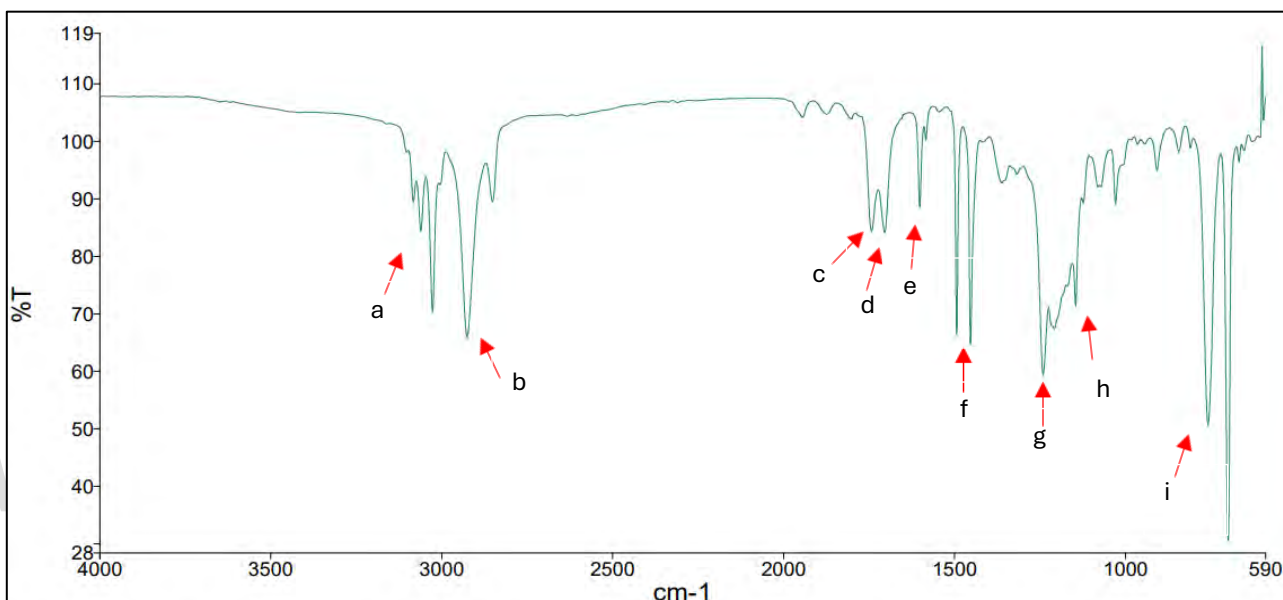
Las imágenes proporcionadas muestran los resultados de cromatografía en capa fina (TLC) de los copolímeros y PS utilizando diferentes sistemas de eluyentes: acetona y una mezcla de acetona/ciclohexeno. Ambas imágenes revelan manchas con distintos factores de retención ( $R_f$ ), reflejando variaciones en la polaridad de los componentes analizados, en ambas condiciones, las manchas indican diferencias en la composición y peso molecular de los copolímeros, y no se observa la presencia de mezclas de polímeros.



Estos cromatogramas sugieren que los copolímeros con mayor contenido de MIF-8, debido a su mayor polaridad, exhiben patrones de elución distintos en comparación con los copolímeros con menor contenido de MIF-8.

### 6.5. Análisis de espectroscopia Infrarroja con transformada Fourier (Fourier)

En el espectro mostrado en la **Figura 27**, se observa claramente el copolímero entre estireno y MIF-8 con proporciones molares de 95/5%. Estas muestras se registraron en forma de película por evaporación del solvente, tal como se muestra en la **Tabla 9**, que describe la asignación de las bandas más relevantes del espectro, se distinguen varias características importantes.



**Figura 27.** Espectros de FTIR del S/MIF8S95/5%.

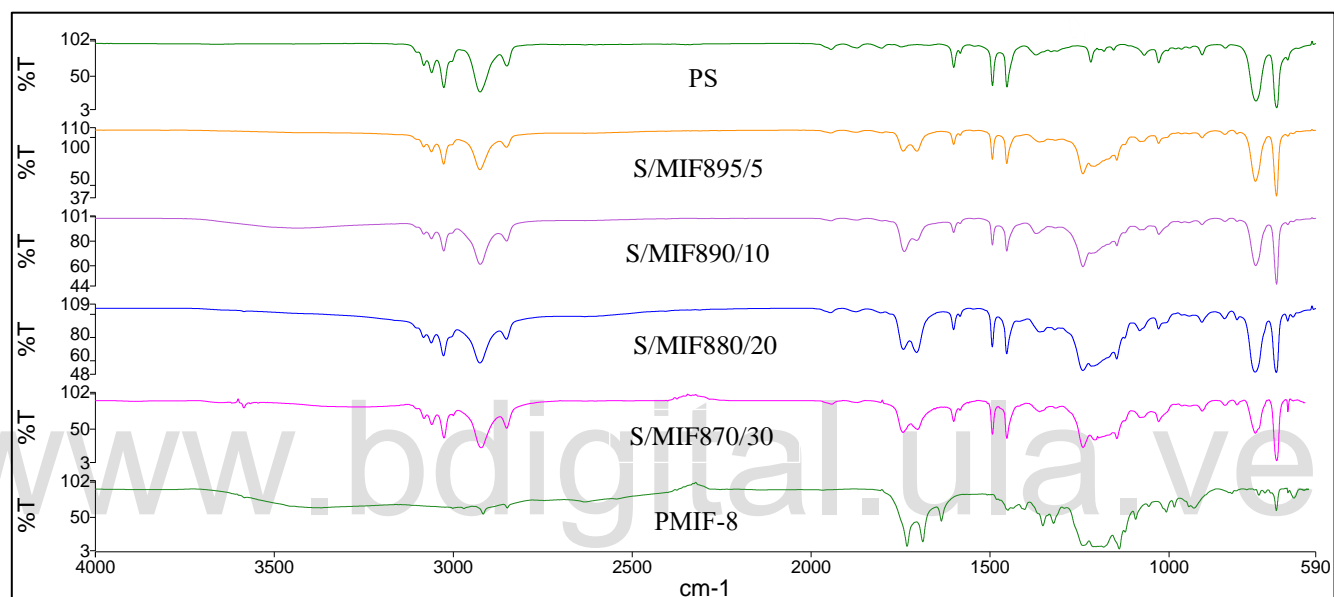
**Tabla 10.** Asignación de las bandas más importantes del espectro FTIR del S/MIF895/5.

| Banda                      | a                      | b                    | c                       | d                       | e                    | f                            | g      | h    | i                            |
|----------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------------|--------|------|------------------------------|
| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 3083<br>3062,7<br>3027 | 2942,2<br>2848,3     | 1743,4                  | 1709,9                  | 1601,7               | 1453                         | 1238,5 | 1142 | 761,2                        |
| Asig                       | UC <sub>sp2</sub> -H   | UC <sub>sp3</sub> -H | <chem>UR-C(=O)OR</chem> | <chem>UR-C(=O)OH</chem> | UC=C <sub>arom</sub> | $\delta$ C <sub>sp2</sub> -H | UC-O   | UC-F | $\delta$ C <sub>sp2</sub> -H |

El análisis FTIR del copolímero muestra la presencia de bandas características tanto del poliestireno (PS) como del PMIF8, reflejando los grupos funcionales de ambos monómeros en la estructura polimérica. Se observan bandas específicas de los hidrógenos en los anillos aromáticos del estireno, así como los estiramientos de grupos carbonilos y fluorados, típicos del MIF-8.

Esta figura confirma que las características estructurales de ambos monómeros se mantienen en el copolímero, evidenciando una correcta síntesis y una clara señal de la conjugación y reacción de los dobles enlaces durante la polimerización. Las frecuencias observadas son consistentes con la presencia de estructuras aromáticas y alifáticas, así como modificaciones en el entorno químico de los grupos funcionales debido a la formación de la cadena polimérica.

En este contexto, al variar las proporciones molares en los copolímeros, se observa una notable variación en la intensidad de ciertas bandas espectrales, lo cual es indicativo de las interacciones entre los componentes del copolímero.

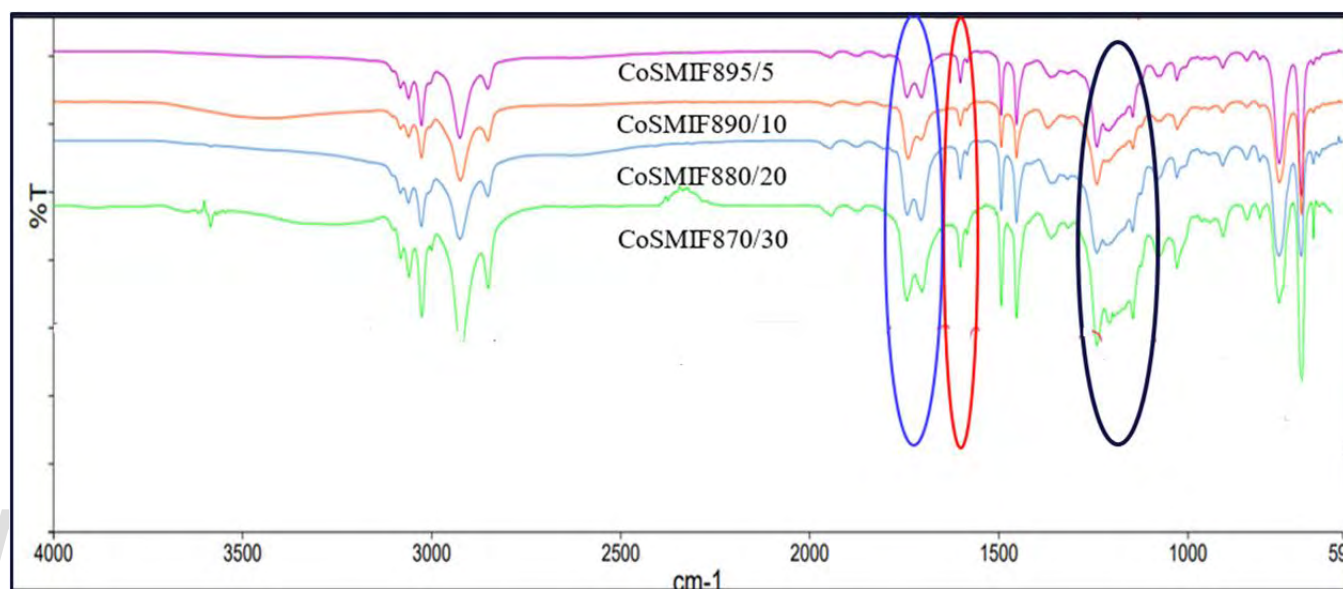


**Figura 28.** Comparación de los espectros FTIR de los S/MIF8X/Y con los espectros de los homopolímeros, poli(monoitaconato de perfluorocilo) (PMIF8) y poliestireno (PS).

Visualmente, es evidente que el copolímero presenta las bandas características de ambos homopolímeros. Indicando cómo se integran los grupos funcionales de ambos monómeros dentro de una única cadena polimérica. En el copolímero donde predomina una mayor proporción de estireno se observan las características del poliestireno, aunque con modificaciones sutiles atribuibles a la presencia del MIF-8. Estos cambios son fundamentales para entender cómo las variaciones en la composición influirían en las propiedades físicas y químicas del material.

Los espectros FTIR de los copolímeros preparados a partir de estireno (S) y MIF-8 en diversas proporciones molares, muestran un incremento en la intensidad y claridad de las bandas asociadas a los enlaces C-F en el rango de 1200 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  a medida que aumenta la proporción de MIF-8 en la mezcla de alimentación para la copolimerización, este aumento se debe a que la interacción entre el estireno y el

MIF-8 influye en la conformación o en el entorno electrónico de los anillos bencénicos, con un efecto notable en las bandas aromáticas del estireno, cuya intensidad disminuye en comparación con las bandas del carbonilo del itaconato. Como se muestra en la **Figura 28.1**, la presencia de bandas específicas del MIF-8 y del PS indica que ambos componentes están efectivamente incorporados en el copolímero, reflejando cómo las variaciones en la composición afectan las propiedades estructurales y espectrales del material. Esta evidencia confirma que la mayor cantidad de MIF-8 intensifica la influencia de sus grupos funcionales en el copolímero.



**Figura 28.1.** Comparación con acercamiento de los espectros FTIR de los S/MIF8X/Y con los espectros de los homopolímeros, poli (monoitaconato de perfluoroceto) (PMIF8) y poliestireno (PS).

Las características espectrales detalladas anteriormente ofrecen una visión clara de cómo los componentes del copolímero, estireno y MIF-8, contribuyen a su estructura y propiedades químicas. Este análisis es fundamental para entender las interacciones entre los grupos funcionales y cómo estos afectan las características del material resultante. Al comparar el espectro de FTIR del copolímero con sus respectivos homopolímeros, **Figura 28**, se resalta las diferencias y similitudes entre las muestras.

## 6.6. Análisis espectroscópico de $^1\text{H}$ -RMN

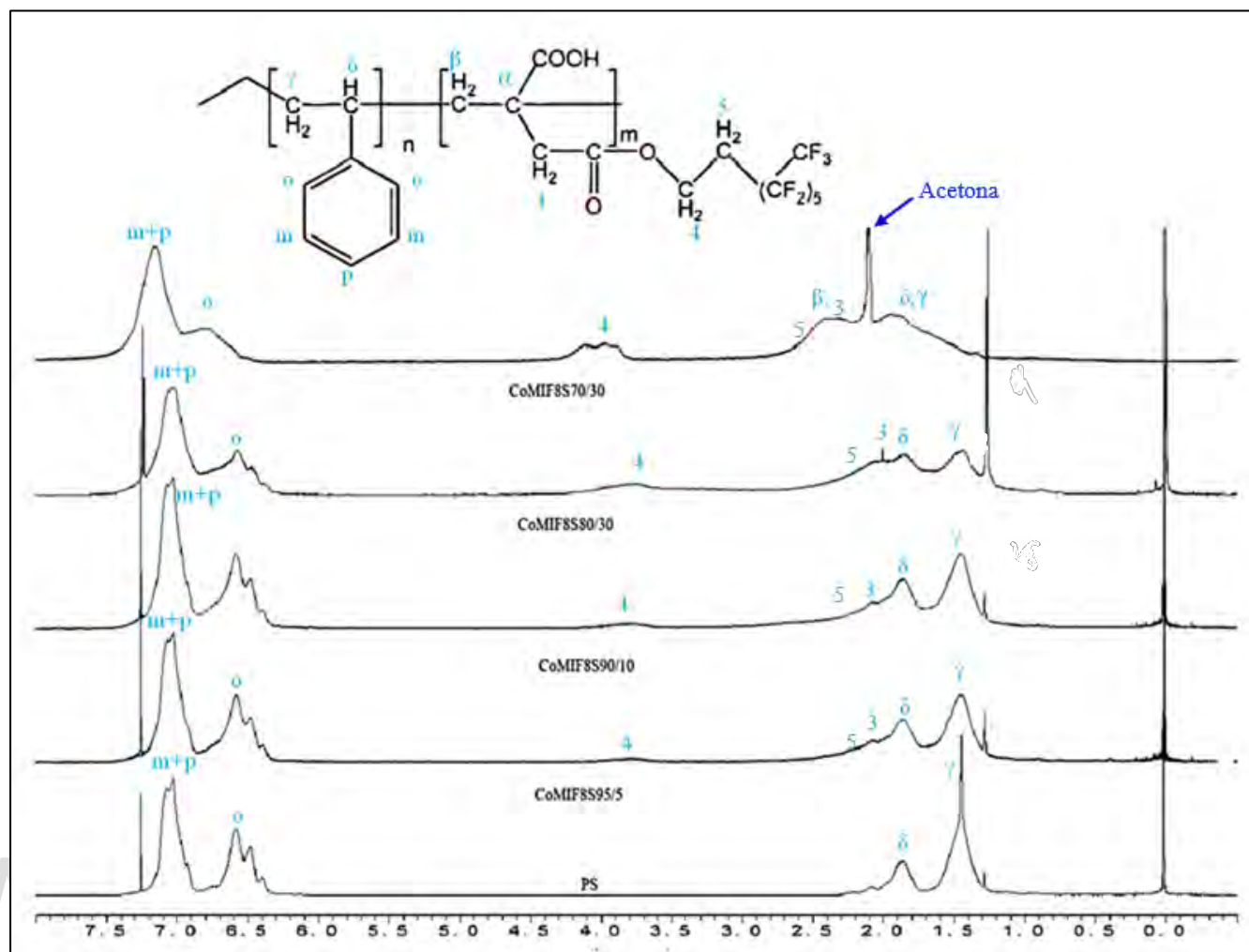
Una vez sintetizados y caracterizados los monómeros y copolímeros mediante espectroscopia infrarroja, se procedió a realizar un análisis utilizando la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H}$  RMN). Este estudio tuvo como objetivo investigar la microestructura y la composición de estos polímeros. Este estudio permitió la cuantificación precisa de los comonómeros en el copolímero mediante la comparación de las integrales de las señales del  $-\text{CH}_2$  de las cadenas laterales del

monoitaconato y los protones del anillo bencénico del estireno, cuyos detalles se presentan en la **Tabla 9** para cada copolímero.

Tomando en consideración la consecuencia que se mencionó anteriormente de la insolubilidad del S/MIF870/30, fue necesario emplear un solvente alternativo, en este caso acetona deuterada ( $CD_6CO$ ), para realizar los análisis por espectroscopía  $^1H$  RMN. Este ajuste en la metodología de análisis fue crucial para poder disolver adecuadamente el copolímero y obtener mejores datos sobre su estructura y composición. Este desafío subraya la complejidad de trabajar con monómeros altamente fluorados y las adaptaciones necesarias en las técnicas de análisis de los copolímeros resultantes

El estudio de  $^1HRMN$  de los copolímeros de monoitaconato de perfluorocilo y estireno se realizó en  $CDCl_3$ , y se comparó con su respectivo homopolímero, se notaron diferencias significativas en los espectros, que serán detalladas en la **Figura 29**. Específicamente, los espectros de los copolímeros mostraron un desplazamiento notable hacia 4.0 ppm de la señal de los protones del grupo  $-COOCH_2-$ , este ensanchamiento y desplazamiento de la señal aumenta con la proporción de estireno en el copolímero, este comportamiento y su impacto en la estructura y propiedades del copolímero será explorado con más detalle en las secciones siguientes del texto.

www.bdigital.ula.ve



**Figura 29.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de los copolímeros en las distintas proporciones.

En el espectro, las señales definidas a 6,0-7,5 ppm etiquetadas como (m+p,o), son características de los protones del anillo bencénico del estireno, estas señales aparecen como un multipletes debido a desdoblamientos por acoplamiento con otros protones aromáticos; a medida que aumenta la proporción del MIF-8, se observa cambios sutiles en la intensidad y en el desplazamiento químico de estas señales; particularmente la señal de los hidrógenos en la posición orto (o), muestra una señal escalonada debido a las variaciones en las secuencias de los hidrógenos en la cadena, lo que resulta en desplazamientos no uniformes, induciendo a alteraciones en el entorno electrónico provocados por la incorporación del MIF-8 en la cadena del polímero, que modifica el apantallamiento electrónico alrededor de los anillos aromáticos. Para la señal a 4,0ppm que corresponde a los protones metilenos (4), adyacentes al oxígeno en el grupo éster del monoitaconato, este pico tiende a desplazarse y a variar en forma y ensanchamiento, dependiendo de la proporción de MIF-8, lo cual es un indicativo de la composición y la distribución aleatoria de los monómeros, así como la tacticidad en la cadena del polímero. Por último, se encuentra las señales de protones alifáticos a 1,0-2,5 ppm, que incluyen los metilenos más alejados del anillo

bencénico y cerca de la cadena MIF-8, también varían en intensidad y desplazamiento debido a la que incorporación de grupos perfluorados del MIF-8, estos efectos se intensifican por las diferentes secuencias de los monómeros y la estereoquímica, lo cual atribuye al ensanchamiento de las señales.

El análisis de los espectros de RMN revela claramente cómo la proporción de MIF-8 influye en la estructura y dinámica de los copolímeros. A medida que se modifican las proporciones de los monómeros, se observan cambios en las señales del espectro que indican una mayor incorporación de estos en la cadena del copolímero. Esta observación es esencial para comprender la dinámica de la reacción, especialmente dado que el estireno, con su alta reactividad en procesos de polimerización radicalaria, facilita significativamente la incorporación del MIF-8 en la cadena del copolímero.

Este hecho se puede explicar por la habilidad del estireno para estabilizar los radicales libres generados a partir del MIF-8 durante la copolimerización. A diferencia del MIF-8, que por sí solo muestra una tendencia baja a polimerizarse bajo las mismas condiciones de reacción, la presencia de estireno modifica el entorno reactivo. La interacción del anillo bencénico del estireno con los grupos metileno del MIF-8 atenúa los impedimentos electrónicos y estéricos, facilitando una mayor reactividad de los radicales libres y una polimerización más efectiva, permitieron superar las barreras cinéticas o termodinámicas que impedían la polimerización del homopolímero de MIF-8. Por tanto, la información obtenida de los espectros de RMN no solo confirma la estructura y composición de los copolímeros.

## 6.7. Análisis de Viscosidad

Los datos medidos de tiempo de flujo para el cloroformo puro ( $t_0$ ) y para la solución de polímero en cloroformo ( $t$ ), se muestran a continuación en resumen en la **Tabla 10**. Y los valores calculados de viscosidad específica y relativa de cada polímero.

**Tabla 11.** Viscosidades y tiempos de flujo de las disoluciones de los copolímeros <sup>(a)</sup>

| <i>Producto</i>    | <i>Concentración (g/mL)</i> | <i>Tiempo promedio, <math>t_0</math> (s)</i> | <i>Tiempo solvente puro, <math>t</math> (s)</i> | $\eta_r$ <sup>(b)</sup> | $\eta_{sp}$ <sup>(c)</sup> |
|--------------------|-----------------------------|--|---|-------------------------|----------------------------|
| <i>PS</i>          | 0,0331                      | 108,97                                       | 93,81   | 1,16                    | 0,16                       |
| <i>S/MIF895/5</i>  | 0,0302                      | 109,92                                       | 93,79   | 1,17                    | 0,17                       |
| <i>S/MIF890/10</i> | 0,0330                      | 113,9  | 94,13   | 1,21                    | 0,21                       |
| <i>S/MIF880/20</i> | 0,0301                      | 102,59                                       | 93,55   | 1,09                    | 0,096                      |

(a) Mediciones hechas en cloroformo a 25°C.

(b)  $\eta_r$  viscosidad relativa

(c)  $\eta_{sp}$ , viscosidad específica

(d) PMIF-8, S/MIF880/20, no fueron medidos debido a que estos polímeros son insolubles.

Usando los datos de la **Tabla 11**. Y aplicando la ecuación 4, y la ecuación 1 de Mark-Howing-Saturada, se obtiene la viscosidad intrínseca de los polímeros estudiados y consecuentemente su tamaño molecular, estos valores se expresan en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Resultados de la viscosidad intrínseca( $\eta$ ) y tamaño moléculas de los polímeros

| <i>Producto</i> | <i>Composición molar del copolímero</i> | $\eta$ (mLg <sup>-1</sup> ) | $M_v \times 10^3$ (gmol <sup>-1</sup> o Dalton) |
|-----------------|---|-----------------------------|---|
| PS              | 100:0                                   | 28,84                       | 36,22   |
| S/MIF895/5      | 94:6,1                                  | 26,92                       | 42,79   |
| S/MIF890/10     | 93:7,0                                  | 27,13                       | 43,25   |
| S/MIF880/20     | 76:24                                   | 20,44                       | 29,34   |

Los resultados obtenidos de viscosidad para las soluciones de copolímeros en cloroformo revelan tendencias significativas en la composición del copolímero, la interacción de las cadenas poliméricas y la estructura a medida que aumentan los cambios de MIF-8. El poliestireno (PS) puro tiene una viscosidad intrínseca de 28,84 ml/g y un peso molecular de 36.224 g/mol. Al incorporar el monómero MIF-8 en la cadena del polímero, se observó una reducción tanto en la viscosidad intrínseca como en el tamaño molecular. Este efecto es particularmente pronunciado en el copolímero con la mayor proporción de MIF-8 (S/MIF880/20).

La disminución del peso molecular y la viscosidad intrínseca al aumentar la relación MIF-8 se atribuye a varios factores. Primero, la introducción de MIF-8 introduce un grupo fluorados en la cadena del polímero, conocido por su baja polaridad y alta repulsión hacia otros grupos químicos, esta propiedad puede reducir la compatibilidad entre las cadenas de estireno y las unidades MIF-8, dando como resultado, la menos solubilidad y cohesión en el medio solvente puede llevar a una disminución del peso molecular del copolímero.

Además, la introducción de grupos perfluorados cambia significativamente el entorno de la cadena polimérica, estos grupos altamente electronegativos pueden provocar una redistribución de la densidad de electrones a lo largo de la cadena, afectando las interacciones entre moléculas y reduciendo la viscosidad intrínseca del material (Sun, 2009). La estructura rígida de los grupos fluorados también limita la flexibilidad de la cadena polimérica, y reduce la capacidad de las cadenas para interactuar entre si mediante enlaces físicos y químicos, esto afecta la capacidad de las moléculas para entrecruzarse y formar configuraciones de alta viscosidad. Este efecto se traduce en una menor viscosidad específica y relativa a medida que aumenta la proporción de MIF-8, y menor solubilidad. (Flory, 1953).



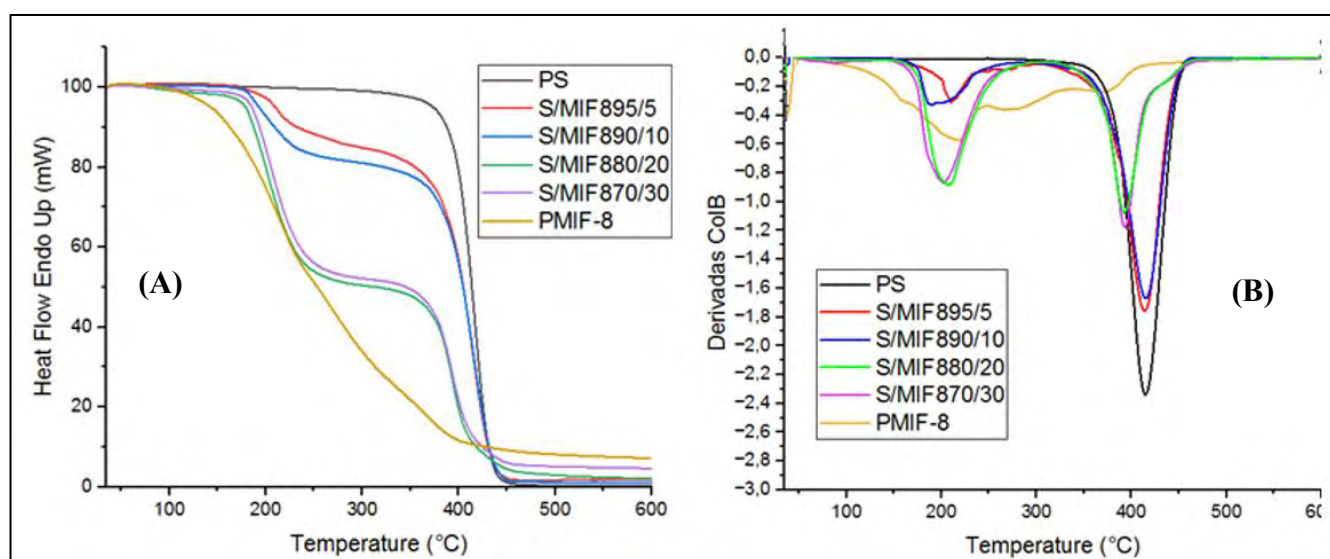
En particular, no se realizaron cálculos de viscosidad para la composición S/MIF870/30 debido a problemas de solubilidad. La adición de altas proporciones de MIF-8 fluorado hizo que el polímero fuera menos soluble en cloroformo. El volumen hidrodinámico de la molécula cambia significativamente, afectando las interacciones soluto-disolvente. Los polímeros fluorados son mucho menos solubles debido a las diferentes interacciones con los disolventes, lo que también afecta a la viscosidad. En el caso del 80/20, la interacción soluto-disolvente es diferente a la del resto de copolímeros, lo que conduce a un comportamiento diferente en términos de volumen hidrodinámico y viscosidad.

## 6.8. Análisis Térmico

El comportamiento térmico de los copolímeros del estireno y MIF-8, fue estudiado por análisis termogravimétrico (TGA) y por calorimetría de barrido diferencial (DCS).

### 6.8.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la estabilidad térmica de los homopolímeros y copolímeros de estireno/MIF-8 y tratar de determinar como ocurre el proceso de degradación, se realizó un estudio de TGA. Las curvas termogravimétricas obtenidas muestran para el homopolímero de MIF-8 un proceso de degradación en tres etapas y los copolímeros siguen un proceso de degradación en dos etapas, mientras que el poliestireno (PS) se degrada en una sola etapa, tal como lo indica los termogramas de TGA y los DTGA mostrados en las **Figura 30 (A) y (B)**, resaltando. Los resultados de este análisis se presentan en la **Tabla 13**, este comportamiento sugiere que el proceso de degradación está influido por la presencia y proporción de ambos comonómeros.



**Figura 30.** Curvas de TGA y DTGA de los S/MIF8X/Y e PS



**Tabla 13.** Resultados obtenidos del análisis de TGA y DTGA.

| <i>Polímero<sup>(a)</sup></i> | <i>Masa de S<sup>(b)</sup></i><br>(%) | <i>Masa de MIF-8<sup>(b)</sup></i><br>(%) | <i>Masa de CL MIF-8<sup>(c)</sup></i><br>(%) | <i>Pérdida de masa en la 1era etapa<sup>(d)</sup></i><br>(%) | <i>Pérdida de masa de CL<sup>(e)</sup></i><br>(%) | <i>Tp en la 1era etapa<sup>(g)</sup></i><br>(°C) | <i>Pérdida de masa en la 2ra etapa<sup>(f)</sup></i><br>(%) | <i>Tp en la 2da etapa<sup>(g)</sup></i><br>(°C) |
|-------------------------------|---------------------------------------|---|--|--|---|--|---|---|
| <i>PS</i>                     | 100                                   | -   | -  | 2  | 2   | -  | 97,6  | 419,78  |
| <i>S/MIF894/6</i>             | 77,38                                 | 22,62                                     | 17,29  | 17,96  | 16  | 206,07   | 80,25   | 416,04  |
| <i>S/MIF893/7</i>             | 74,37                                 | 25,63                                     | 19,59  | 21,17  | 19  | 194,66   | 77,77   | 421,44  |
| <i>S/MIF876/24</i>            | 40,88                                 | 59,12                                     | 45,19  | 51,24  | 49  | 204,42   | 46,66   | 392,16  |
| <i>S/MIF873,3/26,7</i>        | 37,48                                 | 62,52                                     | 47,79  | 49,49  | 47  | 208,09   | 45,83   | 391,31  |
| <i>PMIF-8</i>                 | 0                                     | 100                                       | 76,44  | 75,98  | 74  | 223,64   | 16,79   | 367,16  |

(a) Composición molar de los polímeros.

(b) % En masa de los monómeros, calculados a partir de la composición del polímero.

(c) % En masa de la cadena lateral del MIF-8, sin considerar el carbonilo.:  $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$  más un hidrógeno.

(d) Intervalo de temperatura donde ocurre la pérdida de masa: 100 -340°C

(e) % de pérdida de masa de la cadena lateral del del MIF-8.

(f) Intervalo de temperatura donde ocurre la pérdida de masa: 340 - 600°C

(g) Temperatura donde ocurre la mayor velocidad de la pérdida de masa en cada etapa de degradación.

La primera etapa de degradación ocurre aproximadamente entre 100°C y 340°C, Tal como puede observarse en ambas figuras, la pérdida de masa en esa etapa aumenta con el incremento en el contenido del MIF-8 en el copolímero y el PS no se muestra ninguna pérdida de masa significativa en ese intervalo de temperatura. Esto sugiere fuertemente que la pérdida de peso en esta etapa está relacionada solo con las unidades del monoitaconato fluorado.

Tal como se puede observar en la **Tabla 13**, los valores de la pérdida de peso en la primera etapa y el peso de la cadena lateral de las unidades de MIF8 contenidas en el polímero muestran una coincidencia muy cercana, indicando en este caso que en esta primera etapa efectivamente ocurre la pérdida de la

cadena lateral del monoitaconato. Es un hecho conocido que los MI degradan en este rango de temperaturas produciendo la pérdida de la cadena lateral en forma de alcohol (Cárdenas, 2001).

La segunda etapa de degradación, que ocurre entre 340°C y 600°C, corresponde a la degradación de la estructura principal del copolímero, luego de las pérdidas de las cadenas laterales y que incluye las unidades de estireno, que se sabe que degradan por despolimerización produciendo fracciones de PS de bajo peso molecular y estireno (López-Carrasquero, 2012), (Velickovic, 1994), (León, 1990). En esta etapa, la temperatura de máxima degradación ( $T_p$ ) disminuye conforme aumenta el contenido de itaconato, como se observa en la **Figura 30** y la **Tabla 13**, esto sugiere que la presencia de MIF-8 no solo afecta la primera etapa de descomposición, sino también la estabilidad térmica global del polímero. Además de esto, se puede decir que en todos los casos las muestras quedan un residuo del 8%.

Por otro lado, el PMIF-8 (la curva amarilla), exhibe una degradación en tres etapas. La temperatura de degradación del este polímero es más baja en comparación con la de los copolímeros, pero el proceso de degradación ocurre por pérdida de la cadena lateral tal como se aprecia en la pérdida de peso mostrada en **Tabla 13** para el homopolímero en cuestión.

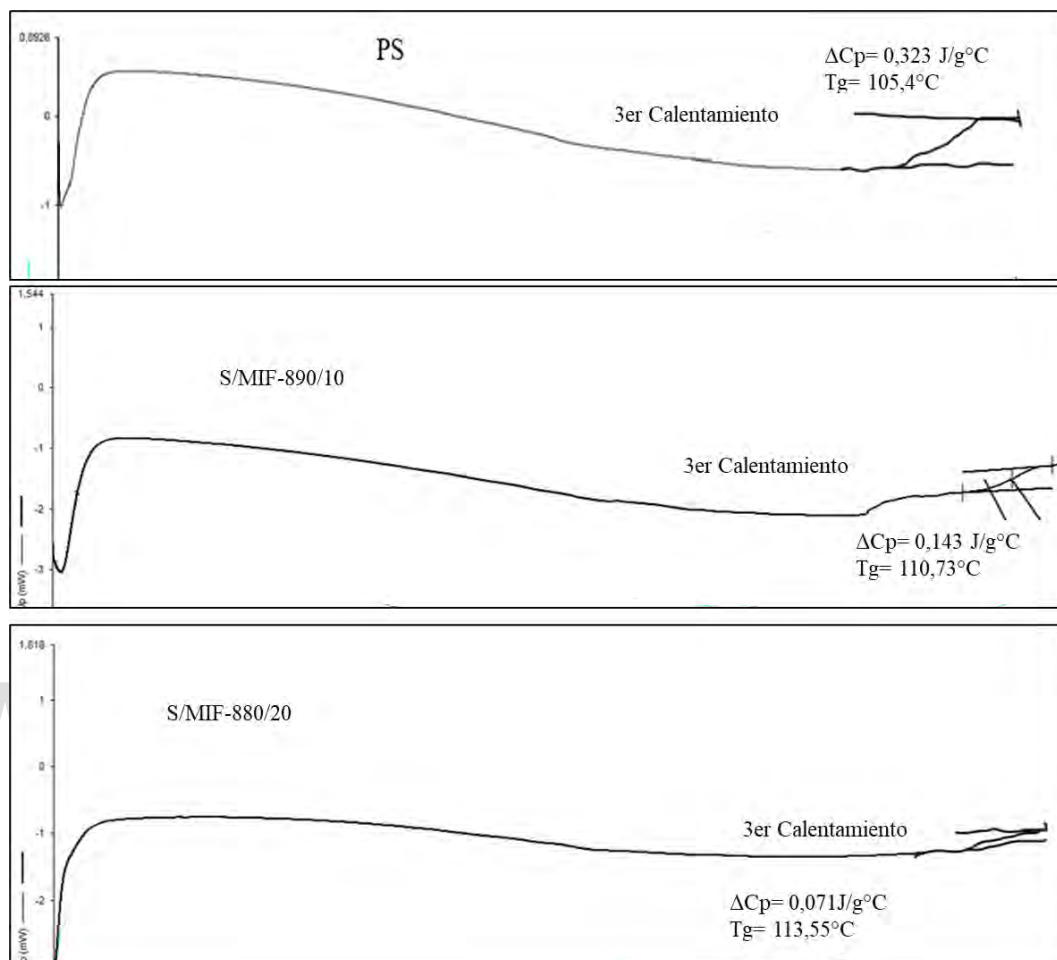
### 6.8.2. Calorimetría diferencial de barrido (DCS)

Luego de determinar la estabilidad térmica de estos polímeros se les realizó un análisis de DSC para estudiar las posibles transiciones térmicas que ocurren el polímero antes de su degradación. Tanto el PS como el PMIF-8 son polímeros amorfos por lo que era de esperar que los copolímeros también lo fueran, así que este análisis podría permitir medir el efecto de la incorporación de unidades de MIF8 en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PS que es bien conocida y que se encuentra alrededor de los 100 °C. Es conveniente aclarar en este punto que los poliitaconatos estudiados anteriormente, no se les logró determinar la temperatura de transición vítrea.

Es bien sabido que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), es la temperatura a la que el polímero, pasa de un estado duro y rígido a un estado blando y gomoso, o viceversa, y que es la que caracteriza al estado amorfo. A diferencia del TGA, que permite medir la pérdida de masa, el DSC se centra en el estudio de las posibles transiciones térmicas, que pueden ocurrir en el material antes de la degradación, como pueden ser, medir proceso de fusión, cristalización, cambios de estructura por efecto de temperatura y la  $T_g$  en polímeros amorfos como en este caso. Esto último fue precisamente lo que se hizo en este trabajo.

Para ello, antes de realizar las medidas de la  $T_g$ , las muestras fueron sometidas a dos calentamientos y enfriamientos previos a fin de borrar la historia térmica de las mismas y hacer las medidas en las mismas

condiciones. En la **Figura 31** se muestran las curvas de DSC del PS y los S/MIF890/10, S/MIF880/20. y los valores obtenidos de ellas se resumen en la **Tabla 14**



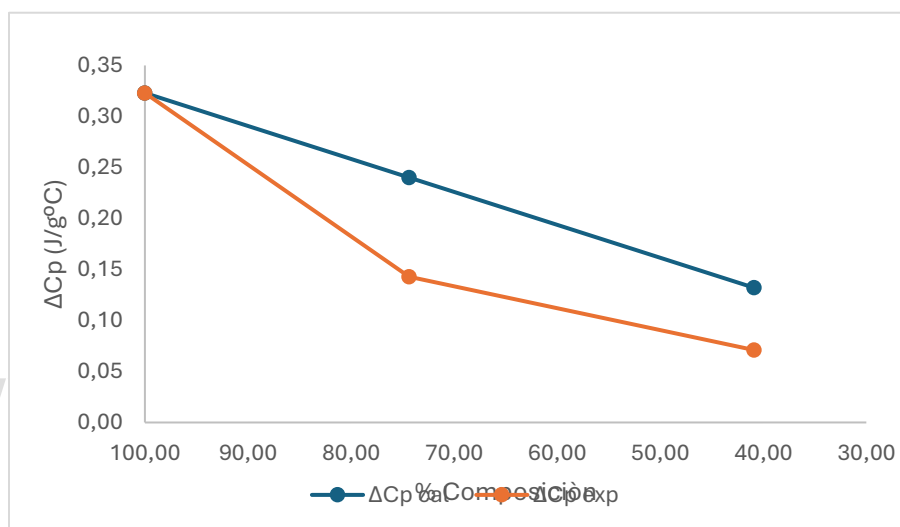
**Figura 31.** Curvas de DCS para PS, S/MIF890/10, S/MIF880/10

**Tabla 14.** Resultados obtenidos del análisis DSC

| <i>Polímero</i>    | <i>T<sub>g</sub> (°C)</i> | <i>ΔC<sub>p</sub>cat (J/g°C)</i> | <i>ΔC<sub>p</sub>exp (J/g°C)</i> |
|--------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <i>PS</i>          | 105,4                     | 0,32                             | 0,32                             |
| <i>S/MIF890/10</i> | 110,73                    | 0,24                             | 0,14                             |
| <i>S/MIF880/20</i> | 113,55                    | 0,13                             | 0,07                             |

Tal como se aprecia allí solo se pudieron medir las T<sub>g</sub> de tres muestras, el poliestireno y los copolímeros S/MIF8-90/10 y S/MIF8-80/20, ya que en el caso de las muestras de S/MIF8-70/30 y PMIF8 no se detectó

la  $T_g$ . Como se puede ver en la Figura y en la Tabla, la  $T_g$  aumenta ligeramente al aumentar el contenido de itaconato, mientras que la  $\Delta C_p$  disminuye. El aumento de la  $T_g$  se podría deber posiblemente a que las unidades de Itaconato incrementan la rigidez del polímero produciendo este pequeño aumento en su temperatura de transición vítrea. Mientras que el valor de la  $\Delta C_p$  disminuye debido al menor contenido de poliestireno en el material. Ahora bien, la disminución de este valor no es proporcional al contenido de estireno en el copolímero, sino que sus valores son inferiores a los esperados tal como lo muestra la **Figura 32**. Esto tal vez se podría deber a que exista alguna interacción entre las unidades de itaconato y las del estireno. Sin embargo, los resultados obtenidos con tan pocas muestras no permiten llegar a conclusiones definitivas, por lo que se requeriría hacer algunos estudios adicionales que completen este trabajo.



**Figura 32.** Representación gráfica del  $\Delta C_p$  esperado y medido para PS, S/MIF890/10, S/MIF880/10

www.bdigital.ula.ve

---

## CAPÍTULO 7

Conclusiones

## 7. Conclusiones

- Las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo permitieron obtener el mono 1H, 1H, 2H, 2H, perfluorooctil itaconato (MIF-8) con mayores rendimientos.
- La reacción de polimerización vía radical del MIF-8 no ocurre a una temperatura de 60°C con AIBN como iniciador, mientras que a 85°C con peróxido de benzoilo polimeriza con rendimientos superiores a 90%
- La copolimerización del monoéster perfluorooctil itaconato (MIF-8) con estireno en las condiciones empleadas permitieron la obtención de los correspondientes copolímeros con diferentes proporciones molares. Tal y como lo comprueban los estudios espectroscópicos, los resultados fueron acordes con lo esperado y también permitieron determinar que las composiciones son cercanas a las proporciones de alimentación.
- Las pruebas de solubilidad indicaron que mientras el MIF-8 es insoluble en la mayoría de los solventes comercial de baja polaridad, los copolímeros S/MIF-8 resultaron ser solubles en una gran cantidad de solventes, especialmente en cloroformo y acetona. La solubilidad de estos copolímeros se incrementa con el contenido de estireno.
- Los análisis de viscosimétricos revelaron una disminución en la viscosidad intrínseca con el aumento de la proporción de MIF-8 en el copolímero, esto probablemente se debe a la rigidez de los grupos fluorados que afectan la interacción de la cadena polimérica con el solvente.
- Los TGA indican que el poliestireno (PS) se degrada en una sola etapa, que comienza aproximadamente a 340°C, mientras que los copolímeros de estireno y MIF-8 muestran un proceso de degradación en dos etapas, donde la primera ocurre a una temperatura inferior. En esta primera etapa solo se degrada el monoitaconato que pierde la cadena lateral, de la misma forma como lo hace el PMIF-8. Y en la segunda etapa se degrada lo que queda del copolímero, posiblemente mediante un proceso de despolimerización, que produce entre otros productos estireno.
- El análisis de DSC reveló que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros aumenta con la incorporación de MIF-8. Esto posiblemente se debe a las unidades de MIF-8 que incrementan la rigidez del polímero, elevando así la  $T_g$ . Igualmente, la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) de los copolímeros disminuye con el aumento del contenido de MIF-8. Esto posiblemente se debe entre otros factores a que existe menor cantidad de poliestireno en el copolímero.

www.bdigital.ula.ve

---

## CAPÍTULO 8

Recomendaciones

## 8. Recomendaciones y sugerencias.

- Hacer un estudio de  $^{13}\text{C}$  RMN de los copolímeros a fin de estudiar con más exactitud la microestructura de estos.
- Realizar un estudio de las técnicas de TVA para determinar los productos que se forman durante la degradación de estos materiales. Estos estudios también permitirían conocer más detalladamente los procesos de degradación térmica.
- Incluir estudios de propiedades como la resistencia a la tracción, elasticidad y dureza de los copolímeros para evaluar su potencial en aplicaciones estructurales. Comparar estos resultados con polímeros comerciales similares para situar mejor el rendimiento de los copolímeros sintetizados.
- Probar la solubilidad en otros solventes y realizar pruebas en aplicaciones industriales específicas como recubrimientos sobre textiles y dispositivos médicos para evaluar el rendimiento práctico de los copolímeros.



www.bdigital.ula.ve

---

---

## CAPÍTULO 9

Bibliografía

## 9. Bibliografía

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2021). *Toxicological Profile for Perfluoroalkyls*. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>.

Barbu, E. Pullin, R. Graham, P. Eaton, P. Ewen, R. Smart D., Nevell T., Tsibouklis J. (2002). *Polymer*, 43, 1727 – 1734.

Brandrup, J., Immergut, E. H., & Grulke, E. A. (1999). *Polymer Handbook* (4th ed.). John Wiley & Sons. IV-17.

Cárdenas, M. (2005). *Síntesis, Caracterización y estudio térmico de Poli (1H, 1H, 2H, 2H perfluoro-n-alquil itaconatos) s y Copolímeros de di-n-alquil itaconatos con estireno*. Universidad de los Andes.

Cárdenas, M. (2001). *Síntesis, Caracterización y Estudio de Degradación Térmica de Poli (n-alquil itaconato) s con Cadenas Laterales Cristalizables*. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

Carey F. (2006). *Química Orgánica*. (6ta. ed.). México: Mc Graw Hill. 1216-1288

Carrillo, M. (2000). *Síntesis, Caracterización y Propiedades Térmicas de Poli (metil n-alquil itaconato) s*. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela.

Chakraborty, S., & Ramakrishnan, S. (2018). Surface-Functionalized Polystyrene Latexes Using Itaconate-Based Surfmers. *Langmuir*. 34, 39, 11729–11737

Chanda, M. (2006). *Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach*. CRC press. 1.-24

Contreras, J., & López-Carrasquero, F. Sales, J., (2023). Fluoropolímeros: Materiales de alto valor amenazados por la legislación europea. *Economía 3*. <https://economia3.com/2023/04/21/567328-fluoropolimeros-materiales-de-alto-valor-amenazados-por-la-legislacion-europea>

Cowie, J.M., Henshall, S.A. y McEwen (1977), I. J. *Polymer*. 18, 612-616.

Cuellar, M. A. B. (2001). PROYECTO DE INVESTIGACIÓN APLICADA: *Aplicaciones de los polímeros en la medicina. Parte II: Materiales poliméricos biodegradables y bioabsorbibles*. Informador Técnico, 62, 24-39.

Diario Oficial de la Unión Europea. (2014). *Reglamento (ue) no 517/2014 del parlamento europeo y del consejo*. Boletín Oficial del Estado. <https://www.boe.es/doue/2014/150/L00195-00230.pdf>.

El Halah, A., Contreras, J., & López Carrasquero, F. (2011). *Síntesis y aplicaciones de hidrogeles superabsorbentes de poli (acrilamida-co-monoitaconato de metoxietilo)*. Revista latinoamericana de metalúrgica y materiales, 33(2), e213.

EPA, Environmental Protection Agency. (2023). *Our Current Understanding of Human Health and Environmental Risks from PFAS*. <https://www.epa.gov/pfas/our-current-understanding-human-health-and-environmental-risks-pfas>.

Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press. 350-400, 600-650.

Fried, J. R. (2014). *Polymer science and technology* (3rd ed.). Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, Inc. 153- 180.

Gandini, A., & Belgacem, M. N. (Eds.). (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier Science. 385-400.

Haghi, A. K., & Zaikov, G. E. (Eds.). (2005). *Fluorinated Materials for Energy Conversion*. Elsevier Science. -472-549-565.

Hu, M., Zhang, Y., Azhar, U., Zhang, L., Chen, Z., Zhang, S., & Zong, C. (2019). Free radical copolymerization of trifluoroethyl methacrylate with perfluoroalkyl ethyl acrylates for superhydrophobic coating application. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, 711-719.

Katime Amashta, I. A. (1994). *Química física macromolecular* (2nd ed.). Universidad del País Vasco. 193.

Kinoshita, K. (1932). *Über die Produktion von Itaconsäure und Mannit durch einen neuen Schimmelpilz Aspergillus itaconicus*. *Acta Phytochim*, 5, 271-287.

Kirsch, P. (2013). *Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, applications*. John Wiley & Sons. 25-106.

Kredel, J., & Gallei, M. (2020). *Ozone-Degradable Fluoropolymers on Textile Surfaces for Water and Oil Repellency*. *ACS Applied Polymer Materials*. 2-53.

León, A, López M, Gargallo L, Radic' D, Horta A (1990) *Synthesis and solutions properties of poly (methyl dodecyl itaconate)*. *J Macromol Sci, Phys B29:351–358*

León, A., Gargallo L., Radic D., Bravo J., Horta A. (1992). *Makromol. Chem.*, 193, 593-599

León, A., López, M., Gargallo, L., Radic, D. y Horta, A.J. (1990). *Macromol. Sci. Phys.*, 4B29, 351-359.

López-Carrasquero, F. (2004). *Fundamentos de polímeros. VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*. 15-31.

López-Carrasquero F, Martínez de Ilarduya A, Cárdenas M, Carrillo M, Arnal ML, Laredo E, Torres C, Méndez B, Müller AJ. (2003). *New comb-like poly(n-alkyl-itaconate)s with crystallizable side chains*. *Polymer* 44:4969–4979

López-Carrasquero, F., Rangel-Rangel, E., Cárdenas, M., Torres, C., Dugarte, N., & Laredo, E. (2012). *Copolymers of long-side-chain di-n-alkyl itaconates or methyl n-alkyl itaconates with styrene: Synthesis, characterization, and thermal properties*. *Polymer Bulletin*, 69(3), 315-330

McCrum, N. G., Buckley, C. P., & Bucknall, C. B. (1997). *Principles of Polymer Engineering*, Oxford Science Publications, UK. 350-447.

Meaurio E., Cesteros LC., Katime I. (1998). *Polymer.*, 39, 379-385.

National Center for Biotechnology Information (2024). *PubChem Compound Summary for CID 811, Itaconic acid*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Itaconic-acid>

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. (2010). *SDBS: 1H NMR Spectrum*. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS No. 52353. N° de Registro CAS 647-42-7.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. (n.d.). *SDBS: 1H NMR Spectrum*. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS No. 3044. N° de Registro CAS:100-42

Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization* (4th ed.). John Wiley & Sons. 198-349.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2008). *Introduction to Spectroscopy* (3rd ed.). Thomson Learning. 13-153.

PFAS (Per and Polyfluoroalkyl Substances) / Fluorinated Chemistries. (2023). Chemical Safety Facts. <https://www.chemicalsafetyfacts.org/chemicals/fluorinated-chemicals>

Pullin R.A., Nevell T.G., Tsibouklis J. (1999). *Materials Letters*, 39, 142-148

Pyun, S.-H., & Suh, K.-D. (Eds.). (2019). *Itaconic Acid: Chemistry and Applications in Polymer Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2000-546,1 -17

Randall J. C., (1977). *Polymer Sequence Determination Carbon – 13 NMR Method* Academic Press, Inc. Estados Unidos de América. 198-245.

Ribes-Greus, Díaz-Calleja, A., Gargallo, L. y Radic, D. (1991). *Polymer*, 32, 2331-2334.

Rojas et al. (2011) *Copolimerización metacrilato con itaconatos*. Revista Iberoamericana de Polimeros, 12(1), 23-31.

Scheirs, J., & Long, T. E. (Eds.). (1997). *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*. John Wiley & Sons.

Sepe. M., PT México. (2023). *Una mirada histórica de los materiales poliméricos - Parte 10: El Teflon*. <https://www.pt-mexico.com/articulos/una-mirada-historica-de-los-materiales-polimericos-parte-10-el-teflon>.

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (7th ed.). John Wiley & Sons. 82-108.

Sollka, L., & Lienkamp, K. (2020). Progress in the Free and Controlled Radical Homo- and Co-Polymerization of Itaconic Acid Derivatives: Toward Functional Polymers with Controlled Molar Mass Distribution and Architecture. *Macromolecular Rapid Communications*. 41(3), 2000007.

Sun, H., & Riggs, J. A. (2009). Chemical and physical properties of polyfluorinated polymers. *Journal of Polymer Science*, 47(14), 3401-3410

- Tate, B.E. (1967). Polymerization of itaconic acid and derivatives. In: Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. *Advances in Polymer Science*, vol 5/2. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Trotta, J. T., Watts, A., Wong, A. R., LaPointe, A. M., Hillmyer, M. A., & Fors, B. P. (2018). Renewable Thermosets and Thermoplastics from Itaconic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(2), 2691–2701
- Unión Europea. (2006). Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). Diario Oficial de la Unión Europea.
- Velada J.L., Cesteros C., Madoz A., Katime I. (1995). *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 3171-3185.
- Velickovic J, Filipovic J. (1984) *Dilute solution properties and unperturbed dimensions of poly (di-n-alkyl itaconates)*. *Makromol Chem* 185:569–578
- Velickovic J., Vasovic S (1972). *Die Macromol. Chem.* 153, 207-218.
- Velickovic, J., Filipovic, J. *Makromol* (1984). *Chem.*, 185, 569-578.
- Wang, Y., Guo, J., Sumita, Shi, C., Zhu, Q., Li, C., & Pang, W. (2022). A Review of Recent Advances in Detection and Treatment Technology for Perfluorinated Compounds. *Water*, 14(23), 3919.
- Yao, W., Li, Y., & Huang, X. (2011). Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *European PolymerJournal*, 47(9),1749-1758.
- Yu, B., Huang, Z., Fang, D., Yu, S., Fu, T., Tang, Y., & Li, Z. (2022). *Biomimetic porous fluoropolymer films with brilliant whiteness by using polymerization-induced phase separation*. *Advanced Materials Interfaces*, 9,1, 210-1 485.