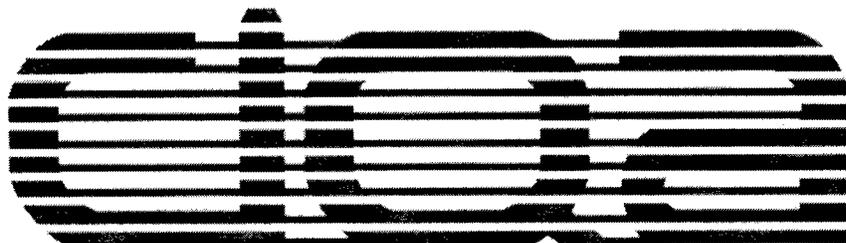


CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA
DEL PVC”**

CASO DE ESTUDIO

Presentado como requisito parcial para obtener el grado de:

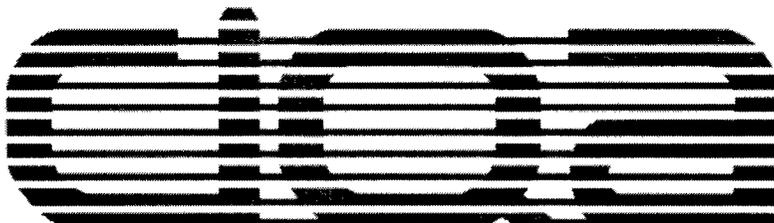
**ESPECIALIZACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

Paloma Carolina Romo Rodríguez

Saltillo Coah.

Septiembre, 2004

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA
DEL PVC”**

que presenta:

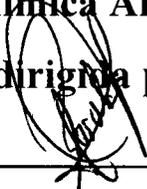
Paloma Carolina Romo Rodríguez

Como requisito parcial para obtener el grado de:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Opción: Química Analítica

Ha sido dirigida por:



Dr. Alfredo Rosales Jasso

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



A TRAVES DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL
CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA
DEL PVC”**

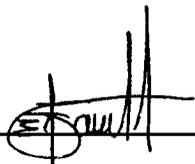
que presenta:

Paloma Carolina Romo Rodríguez

HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Opción: Química Analítica


Evaluador




Evaluador

INDICE DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Modificación química	2
2.1.1 Modificación por deshidrocloración	2
2.1.2 Modificación por sustitución nucleofílica	3
2.1.3 Modificación por injerto	9
2.1.4 Modificación por tratamiento por plasma	11
2. ESTADO DEL CONOCIMIENTO ACTUAL	12
3.1 Espectroscopía infra-roja (FTIR)	12
3.2 Espectroscopía Resonancia magnética nuclear de protones ^1H RMN	19
3.3 Espectroscopía resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C RMN	26
3.4 Cromatografía de Permeación en gel	30
3.5 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y termogravimetría (TGA)	33
3. AREAS DE OPORTUNIDAD	36
4. CONCLUSIONES	38
5. RECOMENDACIONES	39
6. NOMENCLATURA	40
7. REFERENCIAS	41

1. INTRODUCCIÓN.

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es un buen termoplástico altamente versátil, de altos volúmenes de producción y consumo¹. El PVC es un polímero amorfo, sin embargo, su rigidez a la temperatura ambiente es debida a la atracción entre los átomos electronegativos de cloro de la cadena macromolecular y los átomos electropositivos de hidrógeno de las cadenas vecinas. Tiene varios campos de aplicaciones, para productos tanto rígidos (sin plastificar) y flexibles (plastificados). Sin embargo el PVC tiene varias desventajas, tales como una pobre estabilidad, procesabilidad, fuerza de impacto, pobre resistencia al ambiente y fragilidad a bajas temperaturas.

Para mejorar muchas de estas deficiencias el PVC es usualmente modificado por varias técnicas, o es estabilizado mediante el uso de combinaciones de aditivos, entre los que se pueden mencionar los estabilizadores térmicos, los antioxidantes, los lubricantes externos los lubricantes internos, ayudas de proceso, agentes compatibilizantes y agentes de acoplamiento.

En cuanto a la modificación química, existen dos diferentes métodos para cambiar la estructura del PVC, la eliminación de ácido clorhídrico y la sustitución de cloro de la macroestructura del polímero.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Modificación química

Existe un gran número de estudios relacionados con la modificación química del PVC, en los que emplean condiciones de reacción muy diversas. La manipulación del agente modificante, las condiciones de reacción y el empleo de catalizadores, permite obtener una gran variedad de productos de PVC, cuya aplicación a su vez depende del grado de modificación y del tipo de modificante.

Existe hoy en día la necesidad de conocer a fondo las variables que determinan la dirección y extensión en que suceden dichas modificaciones, a continuación se hace una recopilación de los métodos reportados relacionados con la modificación de PVC, para luego discutir los métodos empleados en la caracterización de los productos obtenidos en los estudios de modificación de este polímero.

2.1.1 Modificación por deshidrocloración

La deshidrocloración es la reacción principal de degradación del PVC bajo la influencia de elevadas temperaturas o radiación. Durante esta reacción, secuencias de dobles enlaces conjugados son formadas lo que resulta en la decoloración del material donde solo unos cuantos decimos de un porciento de ácido clorhídrico son eliminados. Usando las bases, un gran grado de deshidrocloración puede ser llevada a cabo para poder preparar un polímero conjugado parecido al poliacetileno. Muchas bases han sido usadas, como los hidróxidos en una mezcla de tetrahidrofurano (THF)- etanol^{2,3} o en la presencia de catalizadores de transferencia de fase⁴, ter-butóxido de potasio⁵, diazobicycloundeceno⁶ o amida sódica.⁷

Un ejemplo típico de conversión cuantitativa es la dechloración por hidruro de litio y aluminio, usado principalmente para propósitos analíticos^{8,9} Después de la transformación a polieno, la cantidad de cadena ramificada puede ser determinada por espectroscopia IR, un método bien establecido para la caracterización de polieno.

La formación del polieno a partir de PVC por tratamiento con hidróxidos se conoce hace 60 años¹⁰ estableciéndose que la deshidrocloración se podría hacer con KOH, NaOH, Ca(OH)₂ en solución acuosa a temperaturas de 250-270°C.¹¹ Las conversiones se mejoran al emplear catalizadores de transferencia de fase que son generalmente de amonio cuaternario o haluros de fósforo¹²⁻¹⁵ sin embargo, la actividad y la estabilidad^{16,17} de estos catalizadores no son satisfactorios ya que se necesita por lo menos 1 día para la deshidrocloración de polvos, de películas^{18,19} o de soluciones¹⁹ de PVC a temperatura ambiente, con una conversión cerca del 80%. Los resultados encontrados recientemente, con poli(etilen glicol) (PEGs).¹² establecen que estos son catalizadores extraordinarios para la deshidrocloración del PVC en sistemas bifásicos orgánico-acuosos. Su actividad y estabilidad catalíticas son mucho más altas que las de los compuestos extensamente usados de amonio o de fósforo cuaternario. El poli(cloruro de vinilo) puede ser extensivamente deshidroclorado dentro de media hora a temperatura ambiente. Los productos están como poliacetileno y tienen secuencias largas del polieno según su UV/visible, Pie-FT-Raman, y espectros Pie-infrarrojos. Pueden ser dopados por el yodo a los estados conductores, con conductividades de 1-4 S cm⁻¹

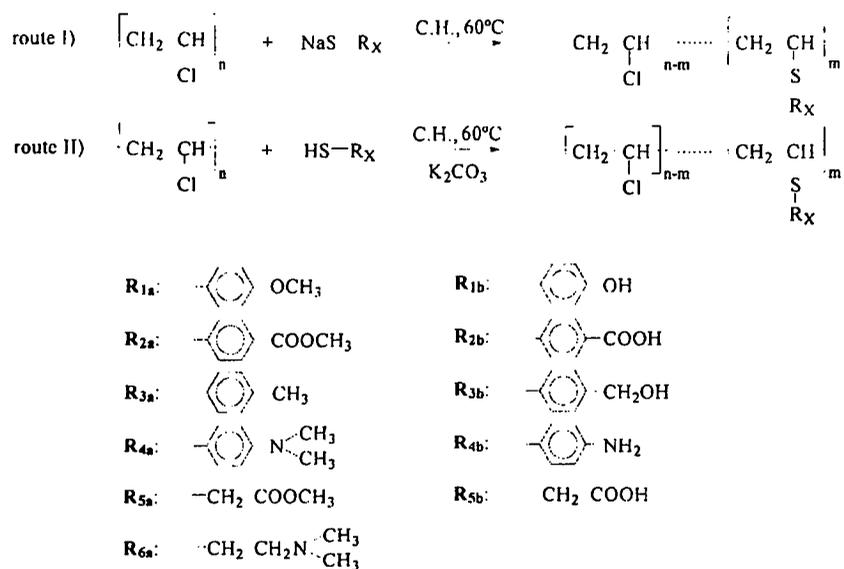
2.1.2 Modificación por sustitución nucleofílica

La modificación del PVC puede generalmente ser alcanzada por reacciones de sustitución nucleofílica de átomos de cloro. Los agentes de modificación apropiados son caracterizados por un fuerte carácter nucleofílico, mientras que su basicidad sea baja en orden para evitar su deshidrocloración.²⁰⁻²⁴ La modificación del polímero es realizada para introducir grupos funcionales²⁵ el cuál puede también reaccionar por mecanismos de sustitución.

Un segundo tipo de reacción puede ocurrir, el cuál es el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Para evitar el entrecruzamiento, la reacción de modificación tiene que ser realizada con una molécula bifuncional selectiva de la cuál una sola funcionalidad reacciona con el polímero mientras que la otra no. Ha sido demostrado que los compuestos aromáticos bifuncionales tiol son reactivos apropiados para la funcionalización del PVC²⁶⁻²⁸. Bajo ciertas condiciones experimentales las reacciones de modificación son extremadamente selectivas con respecto a los grupos mercapto y los copolímeros formados no se entrecruzan ni contaminan

por ningún tipo de productos secundarios. Además se ha demostrado que este tipo de reacción es estereoselectiva y puede ser realizada en solución.

La reactividad de compuestos mercapto que contienen un grupo funcional secundario ha sido evaluada con respecto a la sustitución de cloro en PVC. Los reactivos usados pueden estar divididos en dos grupos. El primero (series RXb) exhibe una funcionalidad con átomos de hidrógenos lábiles, el cuál permite la formación de enlaces de átomos de hidrógeno en la modificación del polímero mientras en el segundo grupo (series Rxa) estos átomos de hidrógeno son sustituidos por grupos metilo que previenen esta clase de interacción.



Esquema 1. Sustitución nucleofílica del PVC con constitución química de polímeros modificados

Es confirmado que el uso de tioles alifáticos provoca grados de modificación que son mucho más bajos que aquellos que son hechos con aromáticos

La sustitución nucleofílica del cloro en el PVC en soluciones diluidas ha sido estudiada ampliamente para analizar reacciones en función de diferentes parámetros como: temperatura, tipo de solvente, tipo de polímero y nucleofilidad.^{29,30-32}

La sustitución nucleofílica de la reacción del poli(cloruro de vinilo) (PVC) con potasio 4-acetamidotiofenolato fue realizada en solución de ciclohexanona. El análisis microestructural cuantitativo en función de la conversión, ha sido seguida por espectroscopía ^{13}C NMR. A través de la comparación de los cambios microestructurales con el grado de sustitución una pequeña fracción de tetradas mmr fue encontrada que reacciona ocasionalmente con el cloro central de la triada mr en lugar del mm, así como para sodio bencentiolato (NaBT).

Las reacciones controladas de la sustitución en el PVC son una nueva manera de estudiar el mecanismo de gelación de este polímero, la dependencia de la temperatura de transición de vítrea, del PVC químicamente modificado, con la microestructura y del medio de la reacción,^{33,34} y la mejora de las características del polímero de PVC modificado, bajo condiciones industriales también ha sido estudiada por Scherrenberg et al.³⁵ y por Millán et al.^{36,37} para investigar el orden estructural en este polímero.

Una revisión de las reacciones de sustitución nucleofílica sobre el PVC fue dada por Masojidek y Stepek³⁸ en 1972, resaltando que solo un pequeño número de reacciones de sustitución pueden ser utilizadas para obtener grandes conversiones. Otras reacciones de sustitución de gran escala de PVC fueron reportadas que ocurrían con compuestos Grignard tales como el bromuro de bencil magnesio y bromuro de alil magnesio³⁹.. Cuando fue usado en gran exceso con respecto al PVC, la sustitución toma lugar en particular con la parte orgánica de la molécula. La transferencia de magnesio fue solo observada a una pequeña extensión.

Grupos reactivos adicionales, que se introducen en la estructura del agente nucleofílico, dan oportunidades para una mayor funcionalización del PVC. El grupo bencil, por ejemplo, permite un gran número de reacciones que pueden llevarse a cabo y que son conocidas por la química del poliestireno. El grupo alil da un material similar al poli-1,2-butadieno.

Sin embargo, la conversión alcanzada está limitada por unión cruzada debida a reacciones secundarias de los grupos poliméricos Grignard. Muchas investigaciones han sido reportadas sobre la sustitución de átomos de cloro del PVC por grupos azida.⁴⁰ Esta reacción puede ser llevada a cabo a conversión tan alta como al 80%.⁴¹ Sin embargo los productos tienden a hacer

reacción cruzada, en particular cuando ellas están en estado sólido y bajo exposición de UV. El grupo azida es muy útil para mas reacciones tales como la reducción a amina, la adición de compuestos Grignard seguidos por una reacción a azocompuestos, o la adición de acetilenos para formar ciclos triazol.^{42,43}

Mientras la azidación del PVC es usualmente llevada a cabo en solución de dimetilformamida (DMF), Takeishi et al.⁴⁴ investigaron la reacción en estado sólido en una solución acuosa de azida de sodio, usando catálisis de transferencia de fase. El rango de reacción es mucho más pequeño que en el caso de la reacción en la solución de PVC, pero en un procedimiento similar, la reacción con sulfitos, tiosulfatos, cianuro, y tiofenóxidos pueden ser llevadas a cabo para introducir los grupos correspondientes.

La introducción de grupos amino dentro del PVC esta también bien establecida. Así como la hidrogenación de grupos azida.

Las condiciones de reacción usadas para la aminación del PVC dependen fuertemente de la estructura de la amina. Mientras las aminas alil y las aminas secundarias reaccionan difícilmente, a elevadas temperaturas⁴⁵, la reacción puede llevarse a cabo exitosamente bajo condiciones menos severas, cuando son utilizadas aminas alifáticas primarias⁴⁶.

El PVC fue sulfonado por trióxido sulfuro en fase de gas o en solución⁴⁷. Esta reacción puede también llevarse a cabo muy eficazmente a bajas temperaturas. Sin embargo dobles ligaduras son formadas en cantidades considerables.

La modificación del PVC por sustitución con tiolatos alcalinos ha sido también extensamente investigada. Martínez y colaboradores publicaron una serie de artículos relacionados con la sustitución del cloro por tiolatos sódicos^{48,49}. Los átomos de cloro son preferencialmente sustituidos ya que están atados en estructuras irregulares. Los productos de esta modificación son más estables a tratamiento térmico⁵⁰. Mas aún la sustitución toma lugar preferentemente en secuencias isotácticas, así enriqueciendo las secuencias sindiotácticas⁵¹. El tiofenolato de sodio y los ésteres de ácido tioglicólico fueron usados en particular. Otros autores han

reportado la sustitución por grupos tiol de fenil tiocarbonil, éteres de tiolato de sodio o 3-[N-(2-piridil)carbamoil]propitiol en la presencia de oxido de calcio y un catalizador de transferencia de fase en agua

Para poder lograr obtener una superficie de PVC absorbente de luz UV se ha reportado la utilización 2-hidroxibenzofenona con un tiogruo para la reacción con el PVC. Para este propósito se han sintetizado 2-hidroxy-4-(2-tioglicolatoil-3-aliloxi-o-propil)benzofenona que luego ha sido empleada a la forma de tiolato para modificar el PVC.

También se han reportado modificaciones de PVC por reacciones con la sal potásica de octiltioglicolato (KOTG) en un medio acuoso. En la fig. 1, el curso de la reacción esta representado por medio del contenido de azufre de los productos de reacción, en función del tiempo, para reacciones que fueron llevadas a cabo a varias temperaturas en el rango de 295-333 °K.

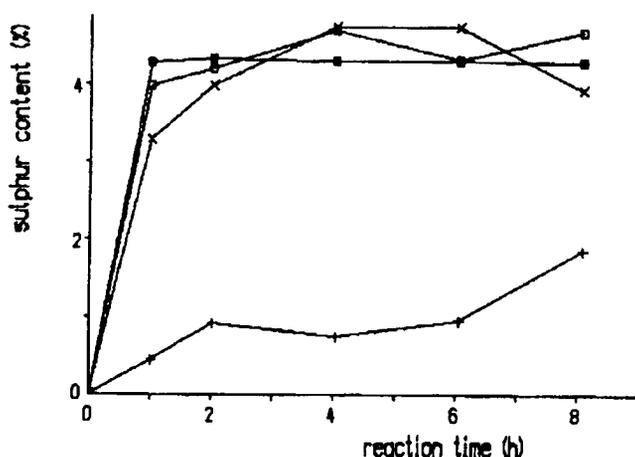


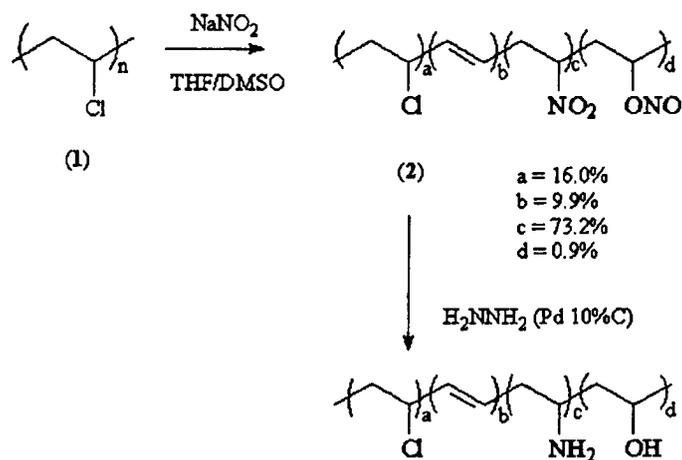
Figura 1. Dependencia del tiempo del contenido de azufre en PVC después de la reacción con octiltioglicolato de potasio. [PVC]=0.5 g/litro; [OTG]=0.17mol/litro; [K₂CO₃]=0.17mol/litro. T: +,295k; x, 313 k; □,323 k; ■, 333K

A temperatura ambiente, el contenido sulfúrico así como el grado de sustitución, se incrementa continuamente con el tiempo de reacción. En contraste, a elevadas temperaturas

los límites de sustitución son alcanzados después de dos horas. Otra reacción no alcanzó el grado de sustitución por arriba del 10%.

En estas reacciones, el tiolato fue usado a una concentración relativamente alta resultando en un cierto incremento de las partículas de PVC. En la reacción con la benzofenona sustituida con un grupo tiol la concentración del tiolato fue mucho menor, debido a su más baja solubilidad. Consecuentemente, un grado de sustitución de cerca del 10% parece ser el límite más alto en estas reacciones.

La reacción de PVC con NaNO_2 en una mezcla de THF/DMSO ha sido reportada para obtener los correspondientes derivados nitro en altos rendimientos de transformación (Esquema 2).



Esquema 2. Nitración del PVC usando NaNO_2 y reducción usando H_2NNH_2 (Pd(10%)-C)

El resultado, antes de la reducción de los grupos nitro, es el producto café-amarillo (2) que es soluble en muchos solventes orgánicos como 2-butoxi etanol, etil acetato, DMF, DMSO, THF y NMP. El PVC mismo no es soluble en etil acetato y 2-butoxi etanol. La reducción catalítica del polímero (2), usando hidrato de hidracina, en 2-butoxi etanol, resulta en la formación de un polímero soluble en agua (3) que tiene propiedades físicas similares a la polivinilamina. El aislamiento de la poliamina neutra libre es difícil pero el aislamiento en forma de clorhidrato es más fácil.

2.1.3 Modificación por injerto

La ruta de modificación por compuestos selectivos con diferentes aditivos, durante el procesado del PVC, es bien conocido⁵² la ruta química de modificación por copolimerización de injerto con un monómero secundario es relativamente nuevo.⁵³⁻⁵⁶

Muchos autores han reportado que la ruta de polimerización en solución de PVC con un monómero en un adecuado solvente, para mejorar la estabilidad térmica, procesabilidad o fuerza de impacto de PVC.⁵⁷⁻⁶³ Sin embargo este método tiene las desventajas, tales como requerir una gran cantidad de solvente y removerlo después de la reacción, y permanece en el dominio de interés académico pero no es comercialmente factible. Por otra parte el proceso de modificación mediante emulsión del PVC con un monómero se ha visto desde una perspectiva comercial.

En la literatura, varios tipos de monómeros y métodos han sido usados para modificar el PVC para varios tipos de aplicaciones,⁶⁴⁻⁷⁰

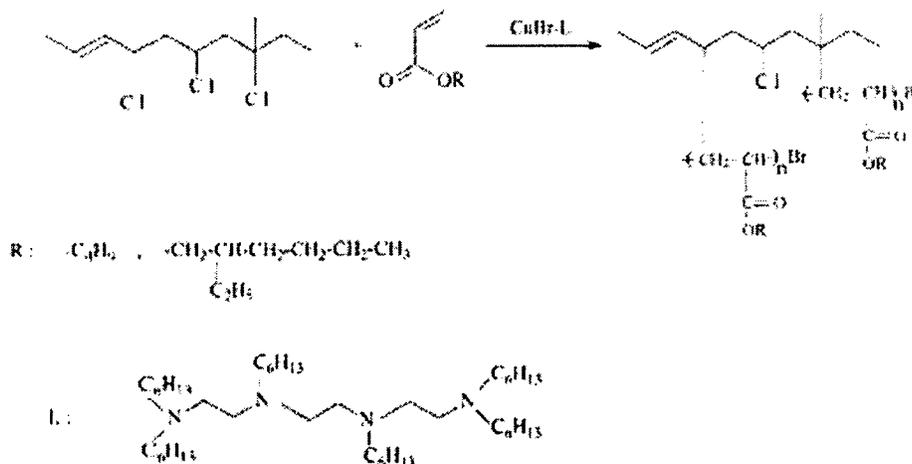
El mezclado con un plastificante líquido o auto plastificación por la copolimerización del cloruro de vinilo y del acetato de vinilo son los métodos comercialmente importantes de plastificar el PVC.⁷¹ Sin embargo, el PVC comercial contiene las cantidades minuciosas de átomos lábiles del cloro, que son responsables de la iniciación de deshidrocloración.^{72,73} térmica pero también se pueden emplear para obtener puntos de iniciación de una segunda polimerización. Dichos cloruros lábiles se han empleado en la substitución por la sal del sodio del ácido ditiocarbonico, y la cantidad de cloro substituido se determina a partir del contenido del azufre del producto que resulta. Sin embargo, la confiabilidad de este método es dudosa porque el contenido de cloruros lábiles encontrado no es constante y no aumenta (hasta 4.0%) con los tiempos del contacto del reactivo.

Después de funcionalizar el PVC mediante grupos mercapto, los copolímeros de injerto del poli(cloruro de vinilo) (PVC) han sido preparados por ATRP (atom transfer radical polymerization). para impartir un efecto de plastificación.

Percec y colaboradores^{74,75} hicieron un injerto de monómeros de estireno y butilmetacrilato de cloruros lábiles de PVC en difenil éter a 120°C.

Se ha reportado el injerto de n-butil acrilato (BA) y 2-etil hexil acrilato (EHA) por iniciación por cloruros lábiles del PVC.

La copolimerización de injerto de BA y EHA debido a cloruros lábiles de PVC por ATRP mediante cobre con 1,2-diclorobenceno a 90°C donde la trietilentetra-amina hexilada (H-TETA) fue usada como un ligando para formar complejos de cobre organosolubles. Este ligando provee de condiciones homogéneas de ATRP.⁷⁶ en las que los copolímeros injertados PVC-g-poli(EHA) y PVC-g-poli(BA) fueron preparados dando altas conversiones. Esquema 3



Esquema 3. Injerto del monómero de acrilato de cloruros lábiles de PVC

La copolimerización de injerto fue llevada a cabo en 1,2-diclorobenceno como solvente a temperatura constante de 90°C. El 1,2-diclorobenceno fue seleccionado como el solvente apropiado para el PVC. Otros solventes comunes como ciclohexanona y metil etil cetona no fueron elegidos por posibles reacciones secundarias dando derivados bromados con bromuro de cobre.

El injerto es una de las maneras más eficaces de mejorar las características comprensivas del poli(cloruro de vinilo) (PVC) porque el copolímero combina las características de los homopolímeros se involucran en las propiedades del producto modificado. Un ejemplo es la

modificación con monómero de n-butil metacrilato (BMA), aunque el estudio del injerto de sus radicales libres, dentro del PVC, durante el proceso de emulsión son muy escasos.

Otra opción es el injerto del BMA al PVC, durante el mezclado, por lo que existen estudios donde la copolimerización es realizada en la cámara de mezclado del reómetro de torque de Brabender, en donde se observó que el peso total del producto se incrementaba con el incremento de la concentración de monómero, a una concentración establecida de iniciador de 0.1t% p/p. Cuando es usado un 17.35 % p/p de la concentración del monómero, el material injertado es transparente y no hay olor de monómero residual. Mas allá de la concentración de monómero de 17.35% el material injertado se hizo oscuro y emitió un olor de monómero residual. Por lo que se dedujo que la concentración óptima para obtener el injerto es de 7.35%p/p del BMA, lo cual fue confirmado por espectroscopía.

2.1.4 Modificación por tratamiento por plasma

La modificación de la superficie del PVC mediante tratamiento con plasma es de las opciones mas recientes en el área de modificación química del PVC. Se ha reportado que la cobertura más alta de siloxano que se pudo unir en las capas de PVC+PDMS sin aparentes indicaciones de separaciones de fase es tan baja como de 25%, mientras que la modificación del PVC con los polímeros de PDMS/PC permitió la cobertura del 100% de la superficie del PVC. La cubierta de siloxano se mantuvo, sin embargo, baja (50-60%) y esta limitada por las características de la superficie del copolímero puro. La cubierta de siloxano mas alta (60-70%) se ha reportado en mezclas triples de PVC + PDMS/PC + PDMS.

Empleando la idea básica es usar PDMS en la forma de una cadena larga injertada a otro polímero que es parcialmente compatible con el PVC. El poli(metil metacrilato) (PMMA) ha reportado mejores resultados, ya que se puede esperar que el compuesto PMMA ofrecerá una compatibilidad suficiente del modificador con el PVC, para evitar la separación de fase, así que el injerto de siloxano de larga cadena formara la forma de cubrimiento deseada.

3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

3.1 ESPECTROSCOPIA INFRA-ROJA (FTIR)

Ying Feng, Jiruo Zhao, Qi Wang, Xinfang Chen ⁷⁷ Sintetizaron una nueva serie de copolímeros de injerto, compuestos de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y cadenas laterales de poli(óxido de etileno) en la reacción entre cloro del PVC y sal de sodio de poli(etilenglicol) (PEG), empleando PEGs con peso molecular de 200 y 600. El polímero injertado es caracterizado por espectroscopía IR

El espectro de IR del polímero injertado confirma la presencia de POE en el lado de la cadena. El pico característico del espectro de IR se encuentra en 1118cm^{-1} para el PVC-g-POE el cuál es atribuido al estiramiento del grupo éter C-O-C.

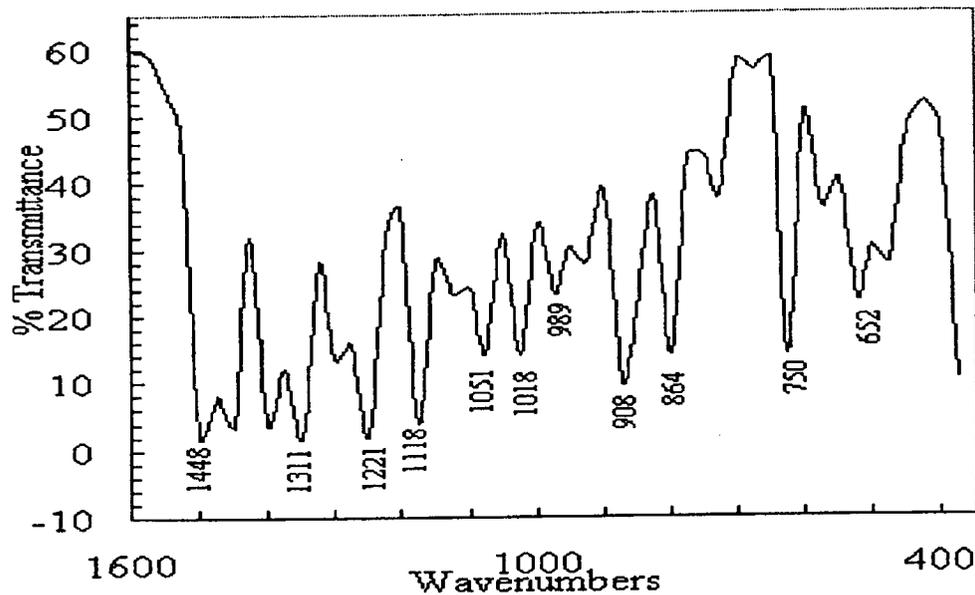


Figura 2. Espectro de IR de PVC-g-PEG

N. Yagoubi,* A. Baillet, B. Legendre, A. Rabaron, Y D. Ferrier ⁷⁸ han propuesto una metodología para estudiar el comportamiento del poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado sometido a radiación β . El FTIR demuestra la deshidrocloración después del radiotratamiento. Los resultados de estas investigaciones permiten demostrar fenómenos como reticulación y ruptura de cadenas dentro del polímero de PVC. Esto fue confirmado fácilmente por el análisis de FTIR ya que no fueron observadas en el PVC irradiado, la banda de vibración característica del C-H unido a $-C=C-$ en 3010 cm^{-1} la banda de torsión, $C=C-H$, en 740 cm^{-1} , y $C=C$ estiramiento cerca de 1650 cm^{-1} , (figura 3).

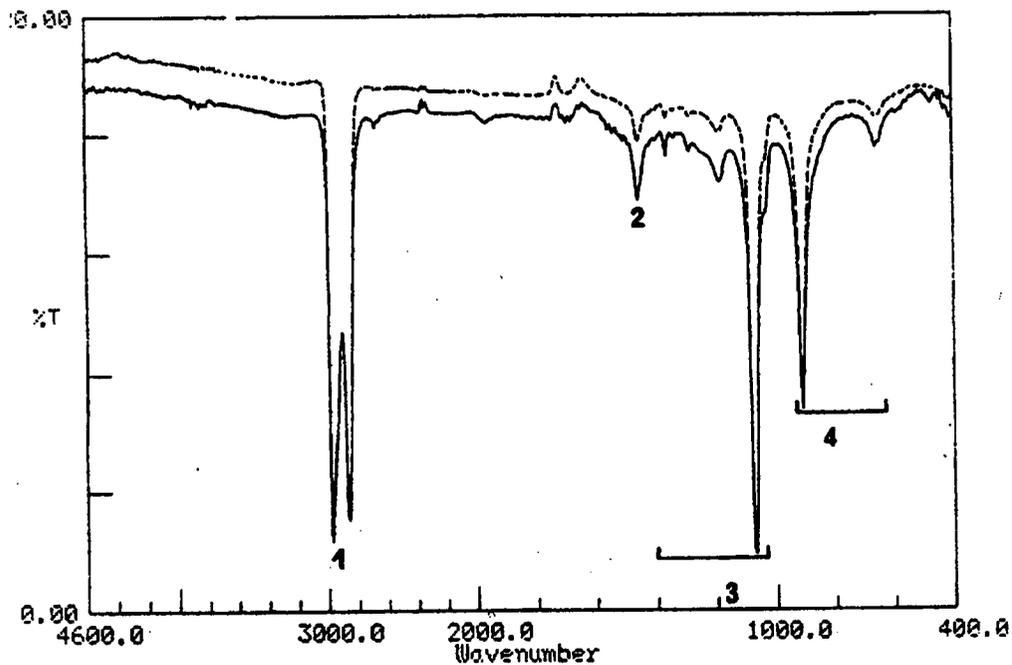


Figura 3. Espectro IR de PVC (-) antes y (---) después del radiotratamiento. 1: estiramiento Alifático CH; 2:bandas CH_2 3:Estiramiento CH y deformación CH-Cl; 4: CH_2 balanceo y estiramiento C-Cl

N. Bicak, D.C. Sherrington, H. Bulbul⁷⁹ efectuaron la modificación química del PVC usando NaNO_2 en soluciones de THF/DMSO(1:1) o DMF/DMSO(1:1), los cambios químicos fueron detectados mediante el espectro del FTIR del polímero (2) (esquema 2b) y el polímero (3) (esquema 2c) la vibración de estiramiento C=C-H, fue observada cerca de 3000cm^{-1} debido al bajo porcentaje de la insaturación. El pico más alto observado en 1677cm^{-1} en la figura 4b se debe a la asociación de la vibración de estiramiento de enlace C=C. Sin embargo en la figura 4c esta banda ha desaparecido casi completamente y aparece una banda que va incrementando la vibración del C-N-H que surge a la misma frecuencia, por esta razón el pico de 1677cm^{-1} no se puede atribuir a la vibración de estiramiento olefínico. Otro pico característico que se observa para el grupo nitro a 1550cm^{-1} en la figura. 4b desaparece en el polímero (3) (esquema 2c). Esta es una evidencia clara para la reducción del grupo nitro. También la anchura de la banda en el rango de $3200\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ en la figura 4c puede ser atribuida a las vibraciones de estiramiento N-H de los grupos amino en el polímero (3)(esquema 2).

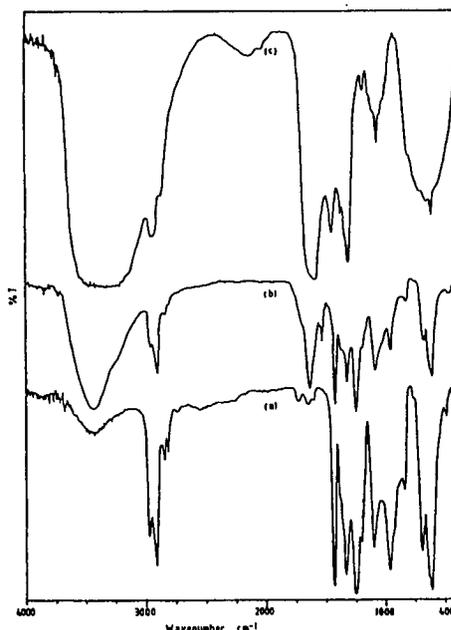


Figura 4. Espectro de FT-IR de (a) PVC, (b) polímero (2) y (c) polímero (3)

Manuel Hidalgo, Helmut Reinecke, Carmen Mijangos⁸⁰ explicaron una caracterización detallada del PVC, obtenida de la modificación del PVC con alcohol p-mercaptobencilico y sus homólogos. Los entrecruzamientos, son obtenidos por reacción de hexametileno disociado con los grupos hidroxilos presentes en el polímero. El proceso fue seguido por espectroscopía IR.

En la figura 5, se muestra la evolución del espectro IR con el tiempo, durante el entrecruzamiento. La disminución en la intensidad de la banda asignada a los grupos isocinatos (2277 cm^{-1} , $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, estiramiento asimétrico) puede ser observada, así como la aparición subsecuente y el incremento del estiramiento de las bandas del grupo ^{carbamato} amida (1720 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$) estiramiento de la amida I: 1525 cm^{-1} , NH δ y estiramientos simétricos $\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Simultáneamente algunos cambios en la zona $3700\text{-}3090\text{ cm}^{-1}$ pueden ser apreciados, tales como la aparición de una banda angosta a 3430 cm^{-1} (estiramiento $\text{N}-\text{H}$ libre) debida a la formación de grupos amino y a la desaparición de grupos hidroxilo durante la reacción de entrecruzamiento.

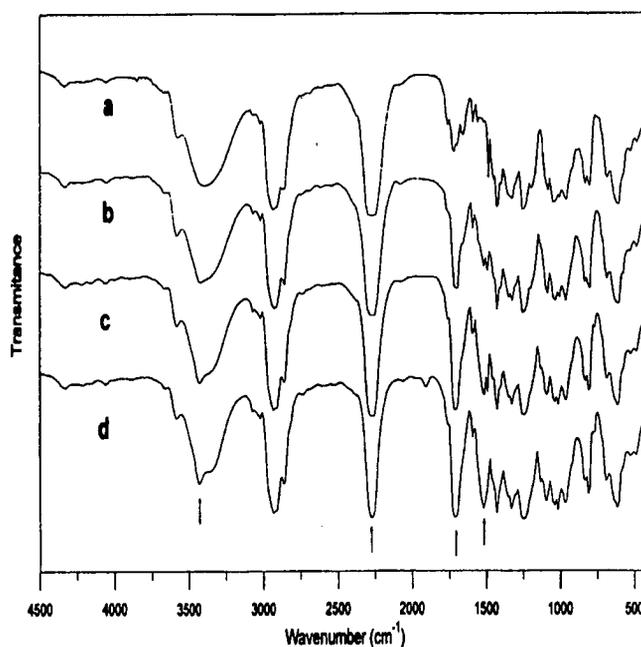


Figura 5 Evolución del espectro de IR del PVC modificado con alcohol 4-mercaptobencil (13.2%) durante el entrecruzamiento con HMDI a 60°C . (a) después de 1 h en solución de THF a 60°C . (b) Película a 60°C 1 h después del moldaje. (c) Película a 60°C 3 h después del moldaje. (d) Película a 60°C 6 h después del moldaje

Ajit K. Maiti; Manjeet S Choudhary⁸¹ realizaron la copolimerización de injerto del monómero N-butil metacrilato en compuestos de poli(cloruro de vinilo) por procesos de mezcla, en un BPCR usando un radical libre como iniciador.

Los copolímeros injertados fueron extraídos con ciclohexanona y fueron caracterizados FTIR y un máximo de 14% de injerto fue obtenido.

El espectro de la de la resina de PVC, del C-PVC (mezcla de emulsión), del copolímero BMA-g-PVC (injerto de emulsión sin iniciador) y del copolímero BMA-g-PVC (injertado con iniciador y extraído) son presentados en la figura 6. el espectro IR de la resina PVC y de la mezcla de emulsión del C-PVC mostraron distintas bandas de absorción a 1425, 1325 y 2906 cm^{-1} , lo que puede ser atribuido a vibración $-\text{CH}_2-$ y vibración asimétrica del grupo $-\text{CH}_2-$, y la absorción a 1067 cm^{-1} puede ser atribuida a enlaces $-\text{C}-\text{C}-$. El espectro IR del BMA-g-PVC (extraído) muestra una fuerte banda de absorción a 1720 cm^{-1} (figura 6), atribuidas al grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) el enlace éster del poli(butilmetacrilato) injertado. No se observó tal pico en el PVC o en el C-PVC (mezcla de emulsión), lo que muestra una evidencia distinta de injerto. Sin embargo la aparición de pequeños picos de intensidad débil a 1720 cm^{-1} de la muestra C-PVC (mezcla de emulsión) pueden ser atribuidos al grupo carbonilo del ácido esteárico, el cual fue agregado al PVC durante el proceso en una pequeña cantidad. Una banda de absorción, atribuida a la unión éster, también apareció a 1720 cm^{-1} en la muestra del BMA-g-PVC (emulsión de injerto sin iniciador), pero su intensidad fue más pequeña (películas delgadas fueron iguales) que aquella en el polímero BMA-g-PVC (con iniciador y sin extraer) esta observación confirmó que el BMA fue injertado dentro del PVC en la emulsión para formar un copolímero BMA-g-PVC.

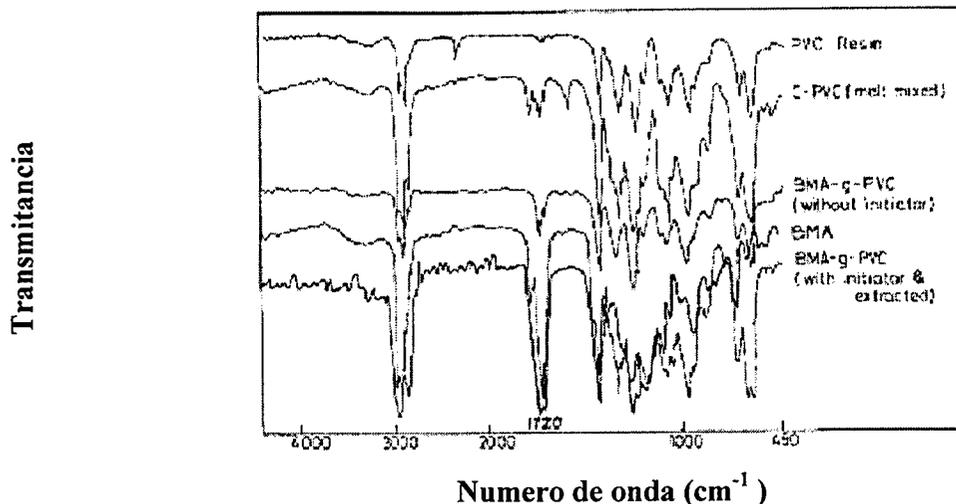


Figura 6, Espectros FTIR de PVC modificado

Lin Guo, Gaoquan Shi, Xuezhong Du, Chun Li, Yingqiu Liang⁸² han observado que el Polietilenglicol [$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, donde $n=3$] es altamente activo y selectivo en la catálisis de la des-hidrocloración del poli(cloruro de vinilo) cuando se emplea un hidróxido en un sistema de dos fases: orgánico-acuoso.

Los productos que se han detectado en estas condiciones son poli-acetilenos con secuencias largas del polieno según sus infrarrojos.

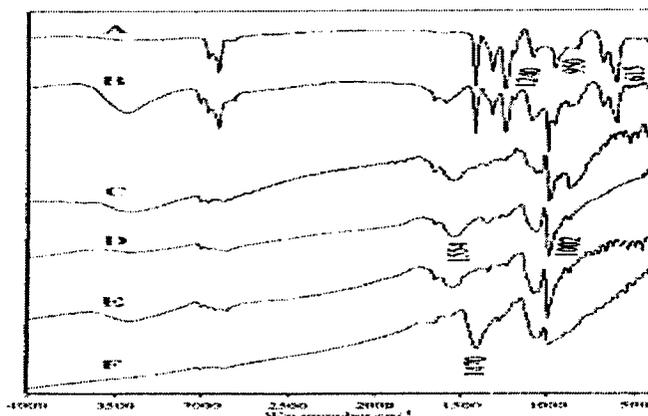


Figura 7. Espectros de FT-IR de PVC (a), DPVCs se preparó por la catálisis del glicol PEG 200 (B; reaccion de 2 h), (C; reaccion por 30 minutos); PEG 400 (D; reaccion por 30 minutos), PEG 800 (E; reaccion por 30 minutos), DPVC dopado con iodo de la muestra de la PEGs 400 (f).

El patrón global de la absorción de este espectro indicó la presencia de polienos.¹⁸⁴ conjugados, como lo muestran las bandas en la region de 1640 cm^{-1} que se observan en la siguiente figura, sin embargo, cuando la reacción fue conducida durante; 15 minutos, la absorción de la fase orgánica disminuyó, debido a la precipitación de los productos de DPVC.

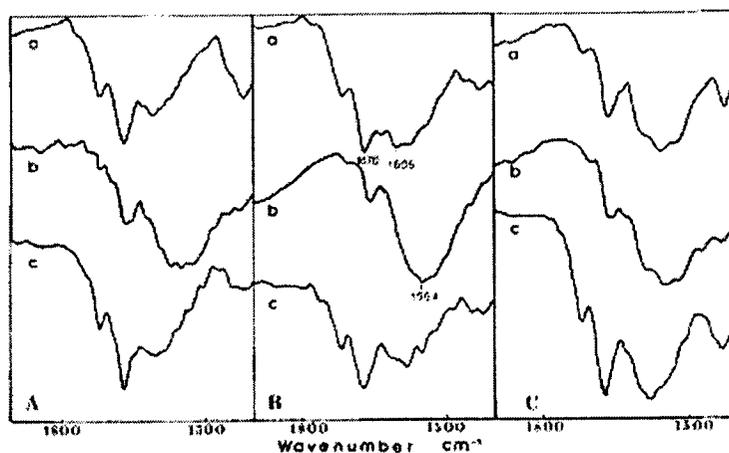


Figura 8 .Región del espectro del FTIR en le rango de las bandas C=C del DPVC obtenido a un tiempo de reacción de 15(a), 30(b) y 120 min(c) y catalizada por PEG 200 (A), PEG 400(B) y PEG 800(C)

La conjugación de los dobles enlaces es evidenciada por la coloración de las muestras y por la presencia de varias bandas en la región de 1600 cm^{-1} .

3.2 ESPECTROSCOPIA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTONES (¹H RMN).

Carmen Mijangos* y Daniel López⁸³ a partir de sus estudios de resonancia magnética nuclear, de PVC modificado, proponen una microestructura química de co-polímeros del cloruro-vinilo modificado con viniltiobenceno, preparados por la reacción de sustitución nucleofílica del poli(cloruro de vinilo) y el del homopolímero del viniltiobenceno. Para asignar los rasgos estructurales emplearon la espectroscopía monodimensional ¹H y C¹³ y la espectroscopía de RMN heteronuclear inversa de dos dimensiones, logrando las asignaciones correctas - CHCl- y - de CHSC -, los carbonos del metino en 62.0-57.0 y 47.5-45.5 PPM, respectivamente.

La figura 9a-c muestra el espectro del PVC, cloruro de vinilo- copolímero viniltiobenceno (90:10) y cloruro de vinilo-copolímero (70:30) respectivamente.

La región de 4.0-5.0 ppm representa los picos de resonancia magnética de los protones - CH*Cl y la región de 2.5-1.5 ppm, de los protones de -CH*₂. En la figura 9b, c se puede observar que la sustitución de átomos de Cloro por -SC₆H₅ da nuevas bandas de resonancia de 4.0 a 3.4 ppm, las cuales han sido asignadas para los protones desprotegidos de los carbonos terciarios sustituidos por el tiobenceno. El área de la región de 4.0-3.4 ppm relacionada para el área total en %, da los grados de modificación (composición molar). La región de 4.0-3.4 corresponde a la contribución de los efectos composicionales y configuracionales, aunque en el presente no pudo ser analizado muy precisamente, por su solapamiento. Sin embargo esta región es de gran importancia en el análisis de espectroscopía heteronuclear 2D.

En la figura 9d se muestra el espectro de ¹H-RMN del poli(viniltiobenceno). La región de 4.4-3.4 ppm representa los protones de -CH*SgC₆H₅- y la región de 2.5-1.6 ppm los protones de -CH*₂-. Estos resultados confirman las asignaciones correctas previamente hechas para la región 4.0-3.4 ppm para -CHSC₆H₅- en el copolímero VC-.VTB

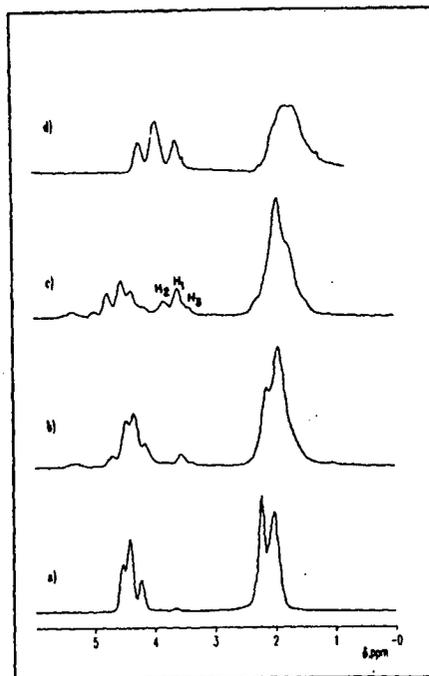


Figura 9. Espectro de ^1H -RMN del policloruro de vinilo (a) cloruro de vinilo-viniltiobenceno (90:10%) (b), cloruro de vinilo-viniltiobenceno (79:30%) (c) y poliviniltiobenceno (d)

Niyazi Bicak, Mesut Ozlem ⁸⁴ estudiaron la copolimerización de injerto de n-butil acrilato (BA) y 2-etil hexil acrilato (EHA) sustituyendo los cloruros lábiles de PVC por ATRP mediante un sistema cobre/tioglicolato en 1,-diclorobenceno a 90°C, donde la trietilentetraamina hexilada (H-TETA) fue usada como un ligando para formar complejos de cobre organosolubles.

Las señales típicas de los protones del metil de los grupos butil o hexil fueron visibles como bandas anchas alrededor de 1 ppm, la cuál indica la incorporación de las cadenas de BA y EHA dentro de los productos injertados. Todas las otras señales de proton aparecen en la región de 1.5-3 y 4-4.9 ppm., las cuales deben estar asociadas con los protones de metino del PVC y con los protones del grupo ester del acrilato $-\text{OCH}_2-$. La relación de la integral de la señal a 4-4.9 ppm, con respecto a la señal a 1 ppm, da 0.75 unidades de BA por cada unidad repetitiva de PVC

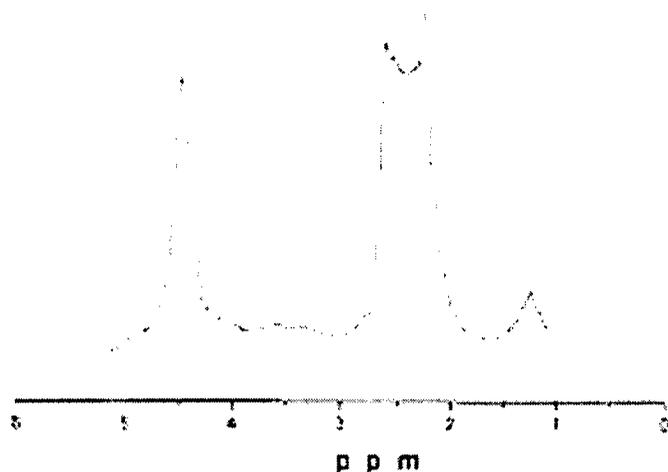


Figura 10. Espectro de ^1H RMN de PVC-g-poli(BA) obtenido después de un tiempo de reacción de 7.5h.

Manuel Hidalgo, Helmut Reinecke, Carmen Mijangos ⁸⁰ explicaron una caracterización detallada del PVC, obtenida de la modificación del PVC con alcohol p-mercaptobencilico y sus homólogos. El carácter selectivo de la modificación con respecto al grupo tiol y la presencia de grupos hidroxil libres en el polímero es mostrada usando ^1H -RMN.

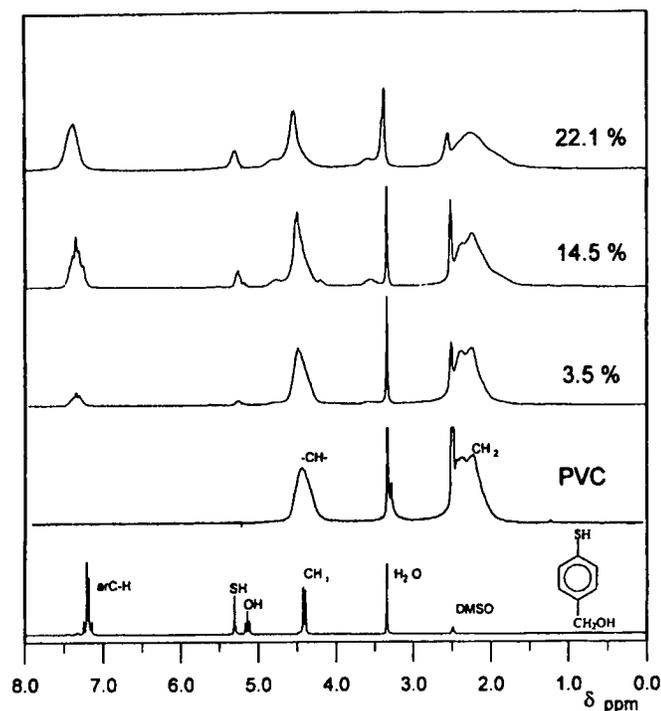


Figura 11. Espectro de ^1H -RMN de diferentes PVCs modificados con alcohol 4-mercaptobencilico, polímero y reactivos puros.

En la figura 11, se muestra el espectro correspondiente del PVC para diferentes grados de modificación. Con el incremento en el tiempo de reacción, los protones aromáticos (7.3ppm) así como de los picos de protones de hidróxilos fueron observados. El pico del protón del bencilico se incrementa a 4.5 ppm, pero aparecen superpuestos con la señal de los protones CH-Cl, del PVC. Se presenta una disminución posterior, conforme aumenta la conversión, mientras aparecen dos nuevos picos a 4.8 y 3.3 ppm que son formados debido a CH-Cl (con una unidad CH-S en el grupo) y protones CH-S respectivamente. La señal a 3.3 ppm es parcialmente cubierta por el pico de H_2O .

La banda correspondiente a los protones CH_2OH es completamente sobrepuesta por la señal de CHCl . Así, para poder determinar el valor real del $\text{S}(\text{CHCl})$, designado como $\text{S}_{\text{corr}}(\text{CHCl})$ es necesario sustraer la banda antes mencionada.

El alcohol 4-mercaptobencilico es un agente conveniente para la obtención del PVC con grupos hidroxilo libres, indicados por el pico RMN a 5.3 ppm. La reacción de sustitución

nucleofílica es completamente selectiva con respecto al grupo mercapto, indicado por el hecho de que la relación del aromático al pico del proton de hidroxilo es 4:1 independiente de la conversión.

Miguel Herrero^a, Pilar Tiemblo^a, Juan Reyes-Labarta, Carmen Mijangos, Helmut Reinecke⁸⁵ reportaron la modificación química de PVC con nuevos compuestos tilo bi-funcionales, en donde reactivos alifáticos tanto como aromáticos fueron evaluados. La estructura química de los polímeros fue analizada utilizando espectroscopia ¹HRMN .

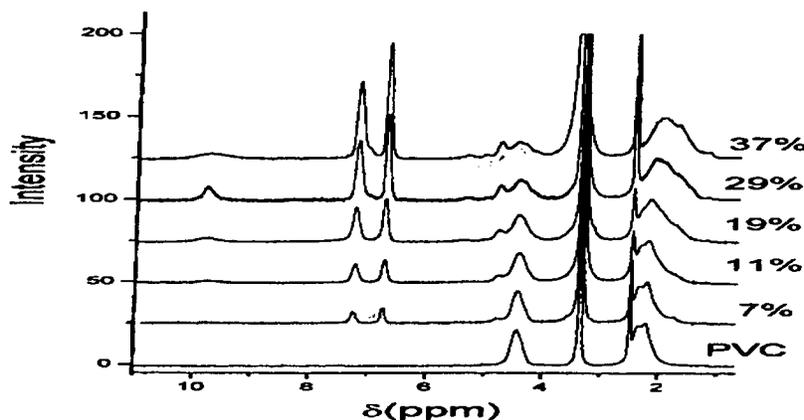


Figura 12. Espectro de ¹H RMN, evolución de la conversión de la modificación del PVC con 4-mercaptofenol

En la figura 12, se presenta el espectro ¹HRMN del PVC modificado con 4-mercaptofenol a diferentes grados de modificación son mostrados. Con incremento del tiempo de reacción, los protones aromáticos (7.3 y 6.8ppm) así como los picos de protones fenólicos (9.8ppm) aparecen en el PVC modificado. La señal de los protones CH-Cl en 4.5 ppm decrece con la conversión, mientras una nueva señal es formada en 4.8ppm debido a los protones CH-S. Para altas conversiones de 20% se observan picos en 5.05 y 5.35ppm, los cuál son debidos, a los efectos de la distribución de la composición química [27,28]. Las bandas se vuelven más anchas cuando el número de grupos modificados en el polímero se incrementa.

Los análisis de RMN revelan algunos factores importantes de esta reacción de modificación con el 4-mercaptofenol. Al igual que en estudio anterior, donde usaron el alcohol 4-mercaptobencílico, se concluye que el 4-mercaptofenol es un agente conveniente para formar PVC con grupos hidroxilo libres, esto es evidenciado por el pico en RMN en 9.9ppm; la

reacción de sustitución nucleofílica es completamente selectiva con respecto a los grupos mercapto, lo cual es indicado porque la relación de 4:1 de protones aromáticos a grupos hidroxilo se mantiene, independiente de la conversión; lo cual significa que la reacción de modificación es libre de reacciones laterales no deseadas de eliminación o entrecruzamiento, lo cual también puede ser deducido de la ausencia de los correspondientes protones olefinicos cerca de 5.8ppm..

N. Bicak, D.C. Sherrington, H. Bulbul⁷⁹ efectuaron la modificación química del PVC usando NaNO_2 en soluciones de THF/DMSO(1:1) o DMF/DMSO(1:1) sin observar coloración.

El espectro de ^1H -RMN (figura 13) indica solo ~9.9% de insaturaciones, deducido de la intensidad de las señales en 5.6-7.5ppm del protón unido a insaturaciones, y de la intensidad de las señales para estos protones saturados que están entre 1-4.6ppm.

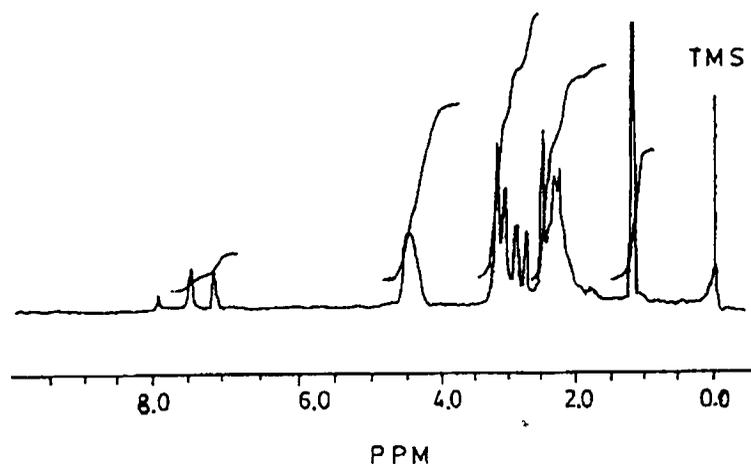


Figura 13. Espectro de ^1H -RMN del polímero (2)

La transformación de los grupos nitro en el polímero (2) (esquema 2), a los grupos amino en polímero (3) (esquema 2), es indicada por la comparación de los espectros de ^1H RMN en las figuras 1. Lo ancho de la señal en 4.18ppm (en la figura 13) de los protones de los átomos de carbón con el grupo nitro, aumenta conforme el cloro es sustituido. Sin embargo, después de la

reducción la señal formada desaparece casi completamente. La intensidad de la señal débil del (CHCl) es una evidencia importante de la alta conversión en el primer paso de reacción y la eficiencia de la reducción de los grupos nitro en el segundo paso. También la señal aguda en alrededor de 1 ppm corresponde a los protones del CH₂ entre dos grupos de metino sustituidos con grupos nitro. Este patrón de resonancia desaparece completamente después de la reducción.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO (^{13}C RMN).

Carmen Mijangos* Y Daniel López⁸³ Proponen la deducción por análisis por espectroscopía monodimensional RMN de ^1H y ^{13}C la microestructura química de los copolímeros del PVC-viniltiobenceno preparados por la reacción nucleofílica de la sustitución del poli(cloruro de vinilo) y el del homopolímero del vinilo tiobenceno. En este trabajo se hicieron las asignaciones de los grupos -CHCl- y - de CHSC& -, los carbonos del metino en 62.0-57.0 y 47.5-45.5 PPM, respectivamente.

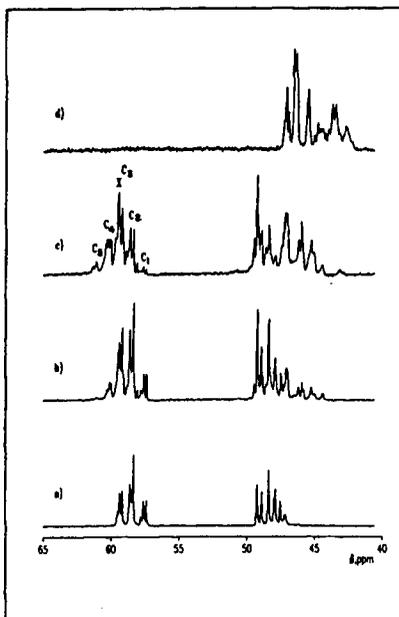


Figura 14. Espectro de ^{13}C -NMR del policloruro de vinilo (a) cloruro de vinilo-viniltiobenceno (90:10%) (b), cloruro de vinilo-viniltiobenceno (79:30%) (c) y poliviniltiobenceno (d)

La figura 14a-c muestra el espectro de ^{13}C del poli(cloruro de vinilo), copolímeros cloruro de vinilo-viniltiobenceno (90:10) y cloruro de vinilo-viniltiobenceno respectivamente. En la figura 14a las regiones de 59.7-57.3 ppm y 49.5-47.0 representan los carbonos metino y metileno, respectivamente, del PVC que concuerdan con los datos publicados. La región del

carbón metino ha sido aplicada muy satisfactoriamente para la determinación de las secuencias del monómero configuracional.

El espectro ^{13}C -NMR del PVC químicamente modificado, esto es copolímeros VC-VTB, han sido solo analizados en la región de 62.0-57.2 ppm, donde aparecen las señales correspondientes a los carbonos metinos. Esto se encontró que esta región fue sensitiva a la modificación química (ensanchamiento de las bandas) como es observado en la figura 14b, en donde aparecen nuevas bandas de resonancia a 60.1, y conforme el grado de modificación se incrementa, otras bandas aparecen a 61.1 ppm (espectro 14c).

Manuel Hidalgo, Helmut Reinecke, Carmen Mijangos*⁸⁰ explicaron una caracterización detallada del PVC, obtenida de la modificación del PVC con alcohol p-mercaptobencílico y sus homólogos. La estereoselectividad de la reacción fue determinada por ^{13}C

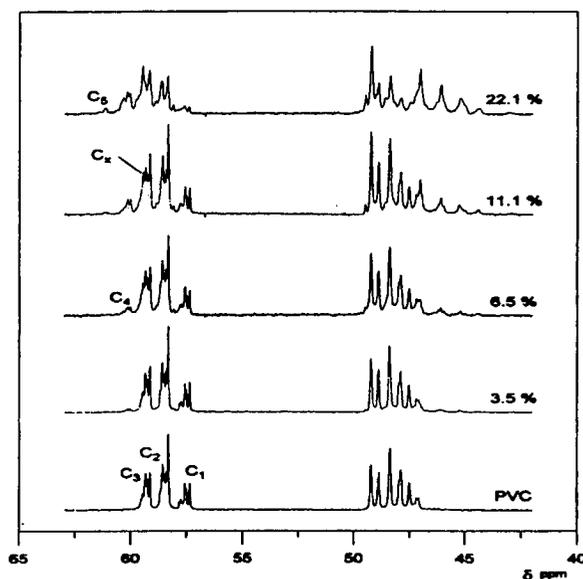


Figura 15. Espectro de ^{13}C -NMR de diferentes PVCs modificados con alcohol 4-mercaptobencil, polímero y reactivos puros

En la figura 15 se presentan los cambios en el patrón del espectro ^{13}C -NMR del PVC, en función del incremento en los grados de modificación. La determinación de las secuencia monomérica configuracional en el polímero fue basada en cálculos a partir de las siguientes asignaciones de las señales. En un PVC no modificado, las regiones en 47.0-49.5 y 57.3-59.7 representan carbonos de metileno y metino respectivamente. La región del carbón metino consiste en tres picos bien separados centrados a 57.5 (C1), 58.5 (C2) y 59.3 ppm (C3) correspondiendo a triadas isotácticas, heterotácticas y sindiotácticas, respectivamente. Este hecho ha sido aplicado muy exitosamente para la determinación de secuencias monoméricas configuracionales en el polímero (20). En la figura, se puede observar que después de la modificación nuevas bandas aparecen a 60.1 ppm (C4) y para altas conversiones a 61.5 (C5) y 59.0 ppm (Cx; en donde es superpuesta la asignación a C3). También, en la región del carbón metileno (44.0-49.0 ppm) la aparición de nuevas señales pueden ser observadas. Del patrón detectado en CNMR se puede decir que la sustitución del cloro toma lugar principalmente en las secuencias iso y heterotácticas, mientras las regiones sindiotácticas permanecen casi sin afectarse durante la reacción. Estos resultados también han sido encontrados en trabajos previos sobre el PVC modificado con tiofenol y p.tiocresol ^{19, 86-87}

Ajit K. Maiti; Manjeet S Choudhary ⁸¹ realizaron la copolimerización de injerto del monómero N-butil metacrilato en compuestos de poli(cloruro de vinilo) por procesos de mezclado en un brabender plasticorder (BPCR) usando un radical libre como iniciador.

Los copolímeros injertados fueron extraídos con ciclohexanona y fueron caracterizados por espectroscopía ^{13}C -NMR

3.4 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

Ying Feng, Jiruo Zhao, Qi Wang, Xinfang Chen⁷⁷ sintetizaron una nueva serie de copolímeros de injerto, compuestos de poli(cloruro de vinilo) (PVC) y cadenas laterales de polioxido de etileno mediante la reacción entre cloro del PVC y sal de sodio de poli(etilenglicol) (PEG). PEGs con peso molecular de 200 y 600 son usados. El polímero injertado es caracterizado por Cromatografía de Permeación en gel (GPC)

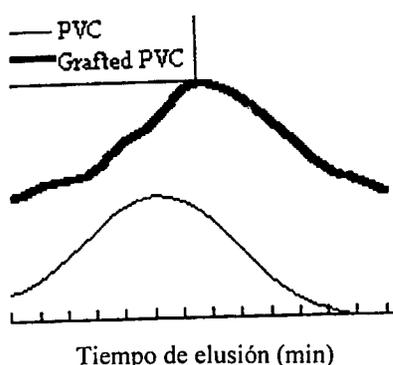


Figura 16. Análisis de PVC por GPC y PVC-g-PEG con THF como eluente, a temperatura ambiente

La figura 16 representa la curva de GPC de PVC y de PVC injertado y muestra que la muestra de polímero injertado tiene baja elución comparada con el PVC, por medio de esto indica el incremento en el peso molecular. Este incremento es debido a la presencia de PEO en la estructura del polímero.

Niyazi Bicak, Mesut Ozlem⁸⁴ Sintetizaron copolímeros de injerto de n-butil acrilato (BA) y 2-etil hexil acrilato (EHA) sustituyendo los cloruros lábiles de PVC por ATRP mediante un sistema cobre/tioglicolato en 1,-diclorobenceno a 90°C, donde la trietilentetra-amina hexilada (H-TETA) fue usada como un ligando para formar complejos de cobre organosolubles y emplearon mediciones de GPC, además de las técnicas espectroscópicas ya comentadas.

Solo un pico aparece en cada gráfica de GPC (figura 17) y esto revela que no hay PVC sin reaccionar tampoco se observaron homopolímeros de acrilato presentes en los productos de reacción.

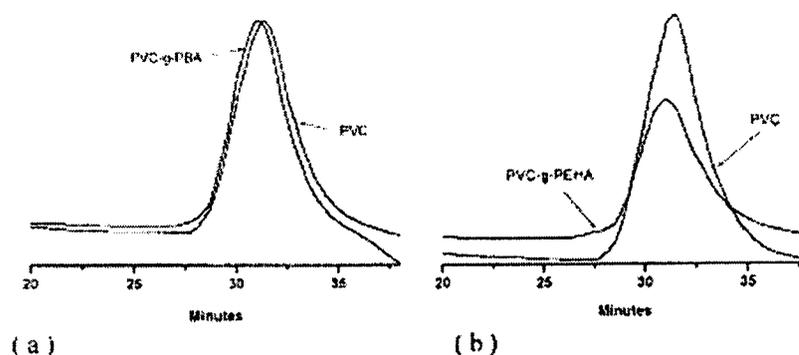


Figura 17. Gráficas de GPC de injertos de copolímeros obtenidos en un tiempo de reacción de 7.5 h:
(a) PVC-g-poli(BA) y PVC-g-poli(EHA)

N. Bicak^{a,*}, D.C. Sherrington^b, H. Bulbul^a⁷⁹ efectuaron la modificación química del PVC usando NaNO_2 en soluciones de THF/DMSO(1:1) o DMF/DMSO(1:1) sin descoloración, como ya se comentó en la sección de espectroscopía y complementaron sus estudios con el análisis por GPC. A partir de este análisis se observó que se presentaron cantidades estimables de rompimiento de cadena, en virtud de que el peso molecular se redujo de 73700 a 12000 durante la modificación química. Es importante notar, que el análisis de GPC (figura 18) del polímero modificado (2) (Esquema 2) muestra un decrecimiento del pico en el peso molecular en relación al PVC de partida.

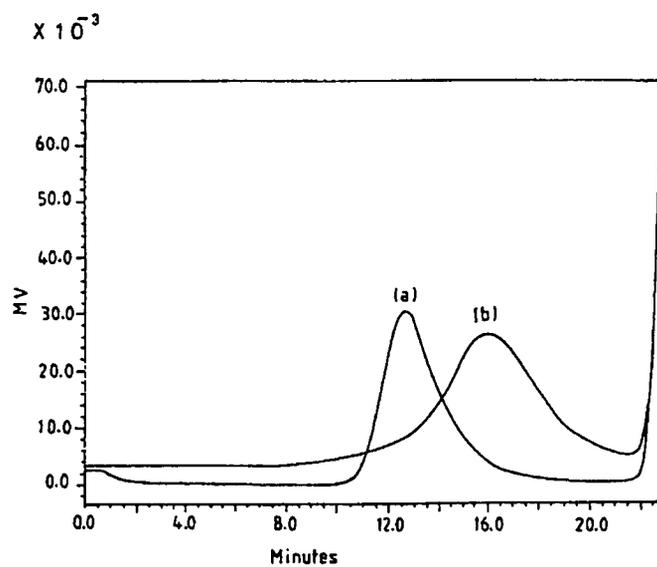


Figura 18. Perfil de elución de GPC de (a) PVC y (b) polímero (2)

3.5 CALORIMETRIA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC) Y TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

La utilidad de la calorimetría diferencial de barrido, en la caracterización de PVC modificado, queda manifestado en los estudios de Ajit K. Maiti; Manjeet S Choudhary ⁸¹ quienes realizaron la copolimerización de injerto del monómero N-butil metacrilato en compuestos de poli(cloruro de vinilo) por procesos de mezcla, en un brabender plasticorder (BPCR) usando un radical libre como iniciador.

La gráfica DSC del C-PVC (mezcla de emulsión), BMA-g-PVC (injertados sin iniciador) y BMA-g-PVC (injertado con iniciador y sin extraer) en atmósfera de N₂ son mostrados en la figura 19

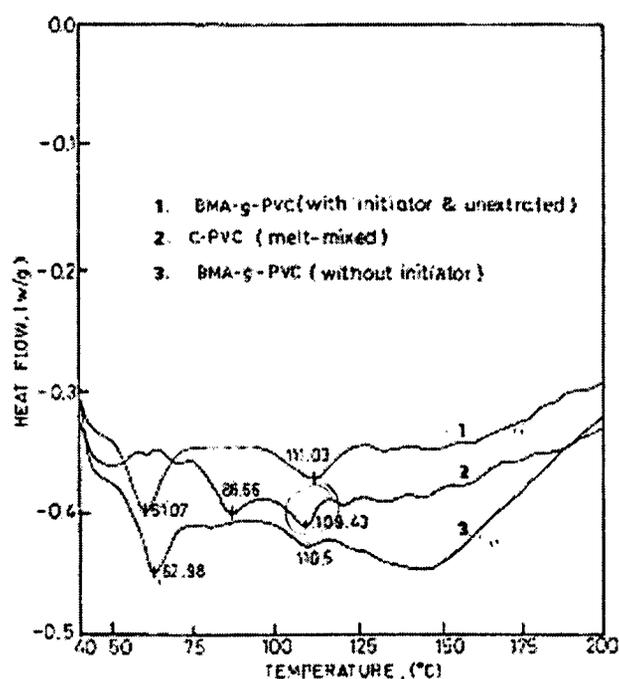


Figura 19. Termograma de DSC en atmósfera de N₂ de los materiales injertados

En el caso de la muestra C-PVC (mezcla de emulsión), un pico endotérmico cerca de los 87°C es observado, atribuido a la temperatura de transición vítrea del PVC. El pico cambió de lugar a una más baja temperatura (~60°C) en el caso de las muestras injertadas. Este fenómeno

puede ser el resultado de una plastificación interna debida a la copolimerización por injerto. El segundo pico endotérmico ($\sim 110^{\circ}\text{C}$, en las tres muestras) puede ser atribuida al aditivo agregado al PVC durante la composición.

De las gráficas termogravimétricas (figura 20) se determinó que la degradación térmica ocurre en dos pasos. En el primer paso, la pérdida de peso empieza cerca de $260\text{-}290^{\circ}\text{C}$ seguido de una rápida pérdida de peso a los 350°C . Después, de los 350 a los 425°C no hay una pérdida de peso apreciable, indicando que cierta clase de reacción de estabilización por entrecruzamiento ocurre. En el segundo paso hay una rápida pérdida de peso alrededor de $425\text{-}550^{\circ}\text{C}$, lo que se puede atribuir a la degradación por rompimiento de cadenas del copolímero

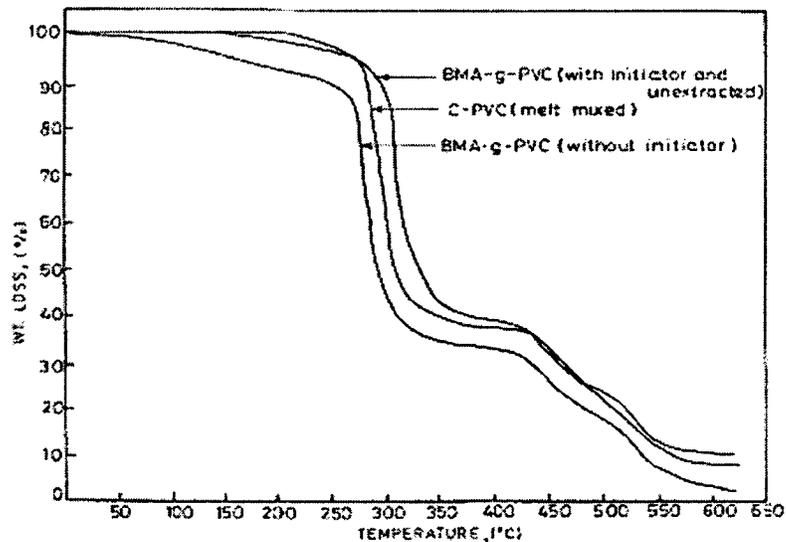


Figura 20. Termograma de TGA en atmósfera de N_2 de los materiales injertados

Los estudios de calorimetría complementados con el análisis de la pérdida en peso de muestra de PVC modificado permiten diferenciar entre una mezcla de compuestos y un polímero unido químicamente a otros componentes del producto analizado. N. Yagoubi, A. Baillet, B. Legendre, A. Rabaron, y D. Ferrier⁸⁸ han propuesto una metodología para estudiar el comportamiento del poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado sometido a radiación β , empleando técnicas analíticas como análisis termogravimétrico (TGA).

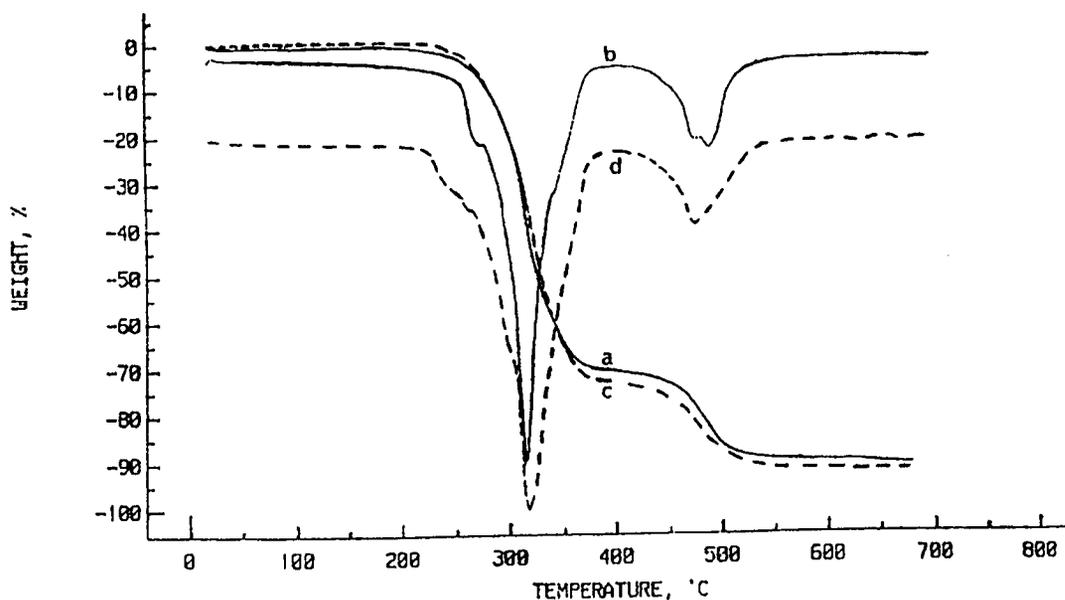


Figura 21. Análisis Termogravimétrico de PVC: termograma de (a) PVC no irradiado y (b) y la curva de su primer derivado: termograma de PVC irradiado (c) a 100kGy y (d) la curva de su primer derivado: (-) PVC no irradiado (--) PVC irradiado a 100 kGy.

En este caso tanto el termograma del PVC antes de irradiar como el obtenido después de la irradiación presentan patrones muy similares y no se puede emitir una conclusión sobre la posible modificación causada por la irradiación

4. AREAS DE OPORTUNIDAD.

Las áreas de oportunidad detectadas a partir de la revisión bibliográfica de los métodos de síntesis son:

1. Los rendimientos obtenidos son bajos, tanto por modificaciones en solución como por modificaciones por tratamiento superficial. Existe la necesidad de encontrar condiciones que permitan aumentar el rendimiento de la modificación química sin causar reacciones de des-hidrohalogenación.

Existe la necesidad de encontrar un sistema ácido- base que module la concentración del agente nucleofílico para evitar la des-hidrohalogenación y favorecer la modificación del PVC por sustitución de sus cloros.

2. No existen muchos trabajos en los que se usen polietilenglicoles para obtener PVC modificado. Los datos reportados en el estudio en el que dicen que se logra obtener el PVC modificado se contradice con los datos reportados en los que se menciona que al emplear un alcóxido de PEG lo que se favorece es la des-hidrohalogenación.

3. Los agentes con grupos mercapto son los que mejores resultados ofrecen en la modificación química del PVC. Considerando que los poliglicoles son una opción para modular la flexibilidad del PVC, es probable que al modificarlos con grupos mercapto en el final de su cadena, sea posible modificar el PVC sin promover la deshidrohalogenación.

Las áreas de oportunidad detectadas a partir de la revisión bibliográfica de los métodos de caracterización, son:

1. Están bien identificadas las regiones espectroscópicas, tanto en RMN como en FTIR, que caracterizan a la sustitución de los cloruros en el PVC así como las señales que se presentan al haber deshidrocloración, por lo cual se facilita este tipo de estudios.

2. Se requieren estudios en los que se emplee la técnica de resonancia para cuantificar la abundancia de las especies que se forman durante la modificación química del PVC.
3. Se requieren estudio en los que se correlacione el patrón de calorimetría con la constitución química de los productos que se forman durante la modificación química del PVC.
4. Se requieren estudio en los que se correlacione el patrón de calorimetría con la constitución química de los productos de glicólisis y el peso molecular de los productos que se forman durante la síntesis de poliésteres insaturados.

5. CONCLUSIONES.

En fechas recientes se ha producido, a nivel nacional, un incremento del interés, por parte de algunas empresas, en investigaciones relacionadas con: la estabilización térmica del PVC, su modificación química para desarrollar materiales compuestos, y nuevos métodos de síntesis para modificar su estabilidad y sus propiedades fisicoquímicas.

La infraestructura disponible en CIQA permite el desarrollo de los estudios requeridos en dichas áreas.

Considerando que, un pH básico y un agente nucleofílico de la fuerza de los alcóxidos de metales alcalinos propician la des-hidrocloración por lo que el contacto directo de éstos reactantes con PVC no es recomendable. Por lo que el desarrollo de técnicas que permitan que el alcóxido se forme en pequeñas cantidades en el medio reacción, como la catálisis de transferencia de fase, es una opción que requiere ser más explorada.

Otra opción es el control de la fuerza de nucleófilo mediante el diseño de la estructura alrededor del grupo reactivo.

Para llevar a cabo dichas investigaciones serán de gran utilidad los antecedentes de los estudios reportados, discutidos en este documento, para facilitar la caracterización de nuevos materiales que pueden ser obtenidos por la modificación química del PVC. Es necesario que dichas investigaciones sean complementadas con la determinación de propiedades calorimétricas de los productos obtenidos, ya que su aplicación y desempeño en las nuevas aplicaciones, están directamente relacionadas con su comportamiento y estabilidad térmica.

6. RECOMENDACIONES.

Aunque de momento existe en CIQA una deficiencia en infraestructura para evaluar opciones relacionadas con la modificación del PVC mediante la co-polimerización del cloruro de vinilo, las opciones de evaluar la modificación del PVC en solución o en masa (fundido) por extrusión reactiva, son opciones que se puede evaluar sin dificultades.

El uso de alcóxidos de alcoholes de cadena larga, combinado con estabilizadores térmicos en cantidades catalíticas, es una de las opciones que cae dentro del desarrollo de metodologías con control de la cantidad y tipo de alcóxido que se pone en contacto directo con el PVC.

Estudios preliminares de este tema se han hecho en CIQA y están por ser divulgados, los resultados de los estudios espectroscópicos, principalmente de ¹H RMN, complementados con cromatografía de permeación en gel, y aunque no se ha logrado obtener los rendimientos deseados, para inducir la flexibilidad del PVC, si e ha controlado el grado de deshidrohalogenación, por lo que se vuelve atractivo la continuidad de este tema, en la búsqueda de opciones para la plastificación del PVC mediante modificación química

7. NOMENCLATURA

ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomos
BA	Butil acrilato
BMA	Butil metacrilacrilato
¹³ C RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
DMF	Dimetil formamida
DMS	Dimetil sulfuro
DMSO	Dimetil sulfóxido
DPVC	Poli(cloruro de vinilo) deshidroclorado
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EHA	2-etil hexil acrilato
FTIR	Transformación infarroja de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HMDI	Hexametileno disocianato
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
H-TETA	Trietilentetra amina hexilada
KOTG	Octiltioglicolato de potasio
NaBT.	Sodio bencentalto
NMP	1-Metil-2-pirrolidinona
PDMS	Poli(dimetil siloxano)
PEG	Poli(etilen glicol)
PMMA	Poli(metil metracrilato)
POE	Poli(óxido de etileno)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultra Violeta
VTB	Vinil tiobenceno
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

8. REFERENCIAS

1. Nass, L. I., Ed. Encyclopedia of PVC, Vol. 1; Marcel Dekker: New York, 1976; Chapter 1, pp. 1–11.
2. Marvel, C. S., Sample, J. H. & Roy, M. F., J. Am. Chem. Soc., 66(1939) 324
3. Östenson, B. & Flodin, P., J. Macromol. Sci., Chem., A12 (1978) 249
4. Kise, H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20 (1982) 3189
5. Bensemra, N., Hoang, T. V., Guyot, A., Gay M. And Carette, L., J. Polym. Degrad. Stab., 1989, 24, 89
6. Soga, K Synth. Met., 6 (1983) 275
7. Tsuchida, E., J. Polym. Sci., C4 (1964) 1347
8. Cotman, J., Ann. New York Acad. Sci., 57 (1953) 417
9. Maddams, W. F., In Degradation and Stabilization of PVC, ed. E. D. Owen. Elsevier Applied Science, London, 1984
10. Lethermeier, G.; Revillon, A. J Appl Polym Sci 1975, 19, 1989.
11. Kennedy, J. P.; Nakao, M. J. Macromol Sci Chem 1978, A12, 197.
12. Mukher, J. A. J Appl Polym Sci 1985, 28, 1245.
13. Singh, J.; Ray, A. R.; Singh, H. Br Polym J 1989, 21, 467.
14. Davis, W. H.; Sexton, W. A. J Am Chem Soc 1946, 2, 331.
15. Otsu, T.; Kuriyana, A. Polym Bull 1982, 7, 45.
16. Otsu, T.; Kuriyana, A. Polym Bull 1984, 11, 135.
17. Otsu, T. Kagaku Kogaku 1990, 54(9), 670.
18. L. Audoin, B. Dalle, G. Metzger, y J. Verdu, Appl Polym. Sci., 45, 2097 (1992).
19. J. Allan, G. Baillie, D. Gerard, y J. Birnie, Vib. Spectrosc., 1 (1), 97 (1990).
20. Cassagnau P. Bert M, Michel A. J Vinyl Technol 1991:13(2):114
21. Anzai JJ, Lui CC. Polym Commun 1992:31:346
22. Pourahmady N, Bak P. J Macromol Sci 1992:A(29):959
23. Bromberg L, Levinn G. J Appl Polym Sci 1993:49:1529
24. Hears MS, Baird JD, Nethsinghe LP, Gilbert M. Polym Commun 1990:31:194
25. Reinecke H, Mijangos C. Makromol Chem Rapid Commun 1996:17:15
26. Reinecke H, Mijangos C. Polym Bull 1996:36:13

27. Reinecke H, Mijangos C. *Macromol Chem Phys* 1998;199:2199
28. Reinecke H, López D. *Macromolecules* 1995;28:1369
29. Guarrotxena, G.; Martínez, G.; Millán, J. *Acta Polim* 1999, 50, 180.
30. Martínez G.; Mijangos, C.; Millán, J. *J Appl Polym Sci* 1984, 29, 2735
31. Martínez G.; Guarrotxena, N.; Gómez-Elvira, J. M.; Millán, J. *Polym Bull* 1992, 28, 427
32. Guarrotxena, N.; Martínez, G.; Gómez-Elvira, J. M.; J. M.; Millán, J. M. *Macromol Rapid Commun* 1994, 15, 189
33. Mijangos, C.; Hidalgo M. *Polymer* 1994, 35(2), 348-52
34. López, D.; Mijangos, C. *Colloid Polym. Sci.* 1994, 272 (2), 159-67
35. Scherrrenberg, R. L.; Reynaers, H.; Gondard, C.; Verlyuten, J.P. *Macromolecules* 1994
36. Millán, J.; Martinez, G.; Jimeno, M. L. *Eur. Polym. J.* 1991, 27 (6), 483
37. Martinez, G.; Guarrotxena, N.; Gómez-Elvira, J.M.; Millán, J. *Polym. Bull* 1992, 28, 443.
38. Masojidek, J. & Stepek, J., *Chem Listy*, 66 (1972) 458.
39. Minoura, Y., Hironaka, H., Kasabo, T. & Ueno, Y., *J. Polym. Sci.*, A17 (1969) 2505
40. Takeishi, M., & Okawara, M., *J Polym. Sci.*, B7 (1969) 201
41. Gilbert, E. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*,22 (1984) 3606
42. Cohen, H. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19 (1981) 3269
43. Takeishi, M. & Okawara, M., *J Polym. Sci.*, B8 (1970) 829
44. Takeishi, M. Naito, Y. & Okawara, M., *Angew. Makrom. Chem.*, 28 (1973) 111
45. Wolkober, Z., *Plaste Kaut.*, 9 (1962) 532
46. Zilberman, E. N., *Poluchenije i Svoistva PVC* Izd. *Chimiya*, Moskva, 1968, p.342.
47. Ikata, J., Mishima, Shimara, Y. & Fuji, S., *Patent DE OS* 38 11 423
48. Mijangos, C., Martínez, G., Michel, A., Millán, J. & Gugot, A., *Eur. Polym J.*, 20 (1984) 1
49. Mijangos, C., Martínez, G., & Millán, J., *Eur. Polym. J.*, 22 (1986) 423
50. Martínez, G., Mijangos, C., Terroba, P. & Millán, J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*,26 (1988) 1629
51. Spitz, R., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*,24 (1986) 1753
52. Wickson, E. J., Ed. *Hand Book of PVC Formulating*; Wiley: New York, 1993; Chapter 2, pp. 15–113.
53. Ghosh, P.; Bhattacharya, A. S.; Maitra, S. *Angew Macromol Chem* 1988, 162, 135.

-
54. Jain, K. K.; Mishra, A.; Maiti, S. N. *Eur Polym J* 1988, 24, 689, 693.
55. Mijangos, C.; Hidalgo, M. *Polymer* 1994, 35, 348.
56. Mukherjee, A. K.; Gupta, B. D. *J Macromol Sci Chem* 1983, A19, 1069.
57. Piglowski, J. *Polimery (Warsaw)* 1993, 38, 519.
58. Aoki, S.; Takahashi, R. (Showa Denkokki) *Jpn. Pat. JP 06041380A2*, 1994.
59. Liou, D. W.; Sun, Y. C. (Dow Chemical Co.) *Ger. Pat. DE4311436A1*, 1993.
60. Robila, G.; Buruiana, E. C.; Caraculacu, C. *J Macromol Sci Pure Appl Chem* 1995, A32, 301.
61. Zhang, X.; Wang, L.; Qian, B. *Angew Makromol Chem* 1993, 209, 1.
62. Pena, J. R.; Hidalgo, M.; Mijangos, C. *J Appl Polym Sci* 2000, 75, 1303.
63. Lawson, D. L. (B. F. Goodrich) *Eur. Pat. EP 488134 A1*, 1992.
64. (a) Lee, W.-F.; Lai, C.-C. *J Appl Polym Sci* 1995, 55, 1197; (b) Lee, W.-F.; Lai, C.-C. *J Appl Polym Sci* 1994, 51, 2175.
65. Taga, A.; Ooshima, H. (Aika Kogyo KK) *Jpn. Pat. JP 08239644 A2*, 1996.
66. Rodriguez, S. F.; Gilbert, M. In: *Proceedings of the 54th Annual Technical Conference of the Society Plastics Engineers 1996*, Vol. 3; p. 3415.
67. Gorelova, M. M.; Pertsin, A. J.; Muzafarov, A. M.; Gritsenko, O. T.; Vasilenko, N. G. *J Appl Polym Sci* 1995, 55, 1131.
68. Huskie, M.; Sebenik, A. *Macromol Rep* 1995, A32 (Suppl. 5/6), 861.
69. Mijangos, C.; Gomez-Elvira, J. M.; Martinez, G.; Millan, J. *Macromol Chem Macromol Symp* 1989, 25, 209.
70. Aoi, K.; Takasu, A.; Okada, M. *Macromol Rapid Commun* 1995, 16, 53.
71. Marvel, G. S.; Sample, J. H.; Roy, M. F. *J Am Chem*

-
- Soc 1993, 51, 3241.
72. Bengough, W. I.; Onozuka, M. *Polymer* 1965, 6, 625.
73. Gressier, J.-C.; Levesque, G.; Bonnans-Plaisance, C. *Macromol Chem Rapid Commun* 1983,4, 387.
74. Percec, V.; Cappotto, A.; Barboiu, B. *Macromol Chem Phys* 2002, 203, 1674.
75. Percec, V.; Asgarzadeh, F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2001, 39, 1120.
76. Acar, M. H.; Bicak, N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2003, 41, 1677.
77. Ying Feng,1Jiruo Zhao,1 QI Wang,2 Xinfang Chen1[*Journal of Applied Polymer Science*, Vol.75, 475-479 (2000)]
78. N. Yagoubi,,* A. Baillet, B. Legendre, A.Rabaron, Y D. Ferrier [*Jornal of Applied Polymer Science*, Vol. 54,043-1048(1994)]
79. N. Bicak,D.C. Sherrington, H. Bulbul [*European Polymer Journal* 37 (2001) 801-805]
80. Manuel Hidalgo, Helmut Reinecke, Carmen Mijangos [*Polymer* 40 (1999) 3525-3534]
81. Ajit K. Maiti; Manjeet S Choudhary [*Jornal of Applied Polymer Science*, Vol. 92 2442-2449 (2004)]
82. Lin Guo, Gaoquan Shi, Xuezhong Du, Chun Li, Yingqiu Liang [*Journal of Applied Polymer Science*], Vol. 70, 2463-2469 (1998)
83. Carmen Mijangos* y Daniel López [*Macromolecules* 1995, 28, 1364-1369]
84. Niyazi Bicak, Mesut Ozlem [*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41 3457-3462 (2003)]
85. Miguel Herreroa, Pilar Tiembloa, Juan Reyes-Labarta, Carmen Mijangos, Helmut Reinecke [*Polymer* 43 (2002) 2631-2636]
86. Tonelli, a. E. *NMR spectroscopy and Polymer Microstructure The conformational Connection*; VCH: New York, 1989; Chapters 4-6 and 9 (see also references cited therein)
87. Starnes, W. H.; Schilling, F. C.; Abbas, K. B.; Plitz, I. M.; Hartless, R. L.; Bovey, F.A. *Macromolecules* 1979, 12 (1), 13-19

88. N. Yagoubi, A. Baillet, B. Legendre, A. Rabaron, y D. Ferrier [Journal of Applied Polymer Science, Vol. 54, 1043-1048 (1994)]