



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



*“SÍNTESIS DEL 4-ALÍLCARBONATO FENOL Y ENSAYO
DE SU POLIMERIZACIÓN EN DIOXANO”*

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN
QUÍMICA

PRESENTADO POR EL ALUMNO
DAVID ALEJANDRO FLORES PÉREZ

DIRECTOR

DRA. DELIA LÓPEZ VELÁZQUEZ

PUEBLA, PUE. OCTUBRE 2017.



BUAP
MTRO. OMAR GERARDO AGUIRRE IBARRA
DIRECCION DE ADMINISTRACION ESCOLAR
P R E S E N T E

En relacion al oficio de fecha 11 de Octubre de 2017, signado por el Coordinador del Departamento de Fisico-Química de la Facultad de Ciencias Químicas, me permito comunicar a Ud. el nombre de los Catedráticos que integran el Jurado de Examen Profesional de la Carrera de QUIMICO que sustentará:

FLORES PÉREZ DAVID ALEJANDRO

JURADO

DRA. FLOR PILAR PINEDA GARCIA
MC. HILDA LIMA LIMA
DRA. ROSARIO HERNANDEZ HUESCA

Examen que se realizará el día 20 de Octubre de 2017, a las 14:00 horas en el SALON DE USOS MULTIPLES.

Esperando una respuesta favorable al presente, le reitero mi atenta y distinguida consideracion

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

H. Puebla de Z. a 11 de Octubre de dos mil diecisiete


DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ

DIRECTOR

80 AÑOS
DE UNIVERSIDAD



C.c.p. Archivo

Facultad
de Ciencias
Químicas

San Claudio No. 1, Edificio PCQ-9
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel
Puebla, Pue. C.P. 72544
62 (222) 329 55 00 Ext. 7390 y 01 (222) 344 33 88

Agradecimientos

A nuestra universidad, la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, especialmente, a la Facultad de Ciencias Químicas por el desarrollo profesional adquirido.

Apoyo por la beca del proyecto VIEP-BUAP 00103-2017 y PROFOCIE 2016, que permitieron el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. Delia López Velázquez del laboratorio de Polímeros del área de Fisicoquímica por la dirección de la presente tesis.

Para las profesoras, Dra. Flor Pilar Pineda García, M.C. Hilda Lima Lima, Dra. Rosario Hernández Huesca por su valioso tiempo en la revisión de dicha tesis.

Al Dr. César Márquez Beltrán y M. C. Jesús Iván Peña Flores, por los experimentos realizados en el Laboratorio del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Ecocampus BUAP.

Además, al Dr. Damaso Navarro Rodríguez y la MC Silvia Torres Rincón por los GPC realizados en el laboratorio central

Dedicatoria

Gracias a Dios por la oportunidad de vivir...

A mis queridos:

Papá (jefe), Sr. Rolando Flores; mi Abuelita, Teresa Aquino (mamá); a mi abuelo José E. Flores; por todo el apoyo incondicional para continuar mis estudios a lo largo de mi existencia, a mi Tía Eloína Flores por la solidaridad ilimitada y sus grandiosos consejos, a mi mamá Sra. Luz Pérez por su apoyo en mis estudios, ¡que más pudiera escribir!...

A todos mis tíos TODOS, a mi familia completa, por los que están con nosotros y por los que estuvieron. A TODOS los amigos, especialmente: Miguel, Humberto, Adrián, José, Nere, Diana, Elizabeth y mi primo Oscar D.

A mis amigas, colegas y jefas: Irma y Chave, quienes conforman los habitantes actuales del gran laboratorio de polímeros y que saben mucho.

A mis profesores del nivel básico hasta el superior, por sus esfuerzos en la educación que permiten construir un mejor país. En especial, al profesor Esteban Gutiérrez Mayen, mi inspirador de la química. También, al Dr. Aurelio y la Dra. Jaqueline, por enseñarme a trabajar en el laboratorio de química orgánica del cual aprendí mucho. Y a la Dra. Delia, sus clases inspiran interés en estudiar polímeros y de la cual se investigó y redactó este trabajo.

Cada átomo que conforma nuestro cuerpo formó parte alguna vez de una estrella.

Gattaca.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 PERSPECTIVA DEL TRABAJO	8
1.1 ASPECTOS GENERALES	9
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	9
1.3 OBJETIVOS GENERALES	10
1.4 OBJETIVOS PARTICULARES	10
1.5 HIPÓTESIS	10
CAPÍTULO 2 INTRODUCCIÓN	11
2.1 BREVE HISTORIA DEL ORIGEN DE LOS POLÍMEROS.....	12
2.2 ALCOHOLES	14
2.3 FENOLES	15
2.4 ACIDEZ DE LOS FENOLES	15
2.5 LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA EN EL ACILO	17
2.6 HALOFORMIATO.....	18
2.7 ESTIRENO.....	19
2.8 MONÓMEROS CON LOS GRUPOS FUNCIOANLES ALILCARBONATO	20
2.9 INICIADORES EN LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.....	21
2.10 CLASIFICACION DE LOS POLÍMEROS.....	22
2.11 UNIDAD MONOMERICA	24
2.12 MÉTODOS DE ANÁLISIS	26
2.12.1 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO	26
2.12.1.1 FUNDAMENTOS.....	26
2.12.1.2 ABSORCIÓN INFRARROJA.....	27
2.12.1.3 TIPOS DE VIBRACIONES	28
2.12.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	30
2.12.3 VISCOSIDAD.....	31
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 EQUIPOS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN.....	35
3.2 METODOLOGÍA.....	37
3.2.1 REACCIÓN GENERAL PARA OBTENER EL MONÓMERO 4-ALÍLCARBONATO FENOL.....	37
3.2.2 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO.....	37

3.2.3 PROCEDIMIENTO	38
3.2.4 POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO	40
3.2.5 SÍNTESIS DEL COPOLIMERO 4-ACPH / S EN DIOXANO A P_{atm}	41
3.2.5.1 PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DEL 4-ACPH/S EN DIOXANO A P_{atm}	42
3.2.5.2 PURIFICACIÓN DEL COPOLIMERO 4-ACPH/S.....	43
3.2.5.3 VISCOSIDAD.....	43
CAPÍTULO 4 CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
4.1 CARACTERIZACIÓN DE 4-ALÍLCARBONATO FENOL.....	45
4.1.1 ANÁLISIS IR DEL MONÓMERO 4-ACPH.....	48
4.1.2 ANÁLISIS DE RMN 1H DEL MONÓMERO 4-ACPH.....	49
4.1.3 ANÁLISIS DE RMN ^{13}C DEL MONÓMERO 4-ACPH.....	50
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIESTIRENO	51
4.2.1 ANÁLISIS IR DEL POLIESTIRENO	51
4.2.2 ANÁLISIS DE RMN 1H DEL POLIESTIRENO	52
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO 4-ACPH / ESTIRENO A 95°C, P_{atm} , T22 EN DIOXANO	53
4.3.1 ANÁLISIS IR DEL COPOLÍMERO 4-ACPH / S EN DIOXANO.....	53
4.3.2 ANÁLISIS DE RMN 1H DEL COPOLIMERO 4-ACPH / ESTIRENO	54
4.3.3 VISCOSIDAD	55
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL SEGUNDO PRODUCTO DE REACCIÓN, BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA.....	58
4.4.1 ANÁLISIS IR DE “BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA”	58
4.4.2 ANÁLISIS DE RMN 1H DE “BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA”	59
4.4.3 ANÁLISIS DE RMN ^{13}C DE “BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA”	60
4.4.4 PRUEBA DE HUMECTABILIDAD.....	60
4.5 CONCLUSIONES	62
BIBLIOGRAFÍA.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Los CDs y las gafas de seguridad están hechas de policarbonato.	9
Figura 2. Biopolímero de la glucosa. Estructura química macromolecular; izquierda almidón, derecha celulosa.	12
Figura 3. Hermann Staudinger.	13
Figura 4. Ejemplos de alcoholes.	14
Figura 5. Estructuras químicas del fenol y la aspirina.	15
Figura 6. Equilibrio de ionización del etanol.	16
Figura 7. Equilibrio de ionización del fenol a fenoxido.	16
Figura 8. Resonancia del ion fenoxido.	16
Figura 9. Reacción de sustitución nucleofílica en el acilo.	17
Figura 10. Resonancia por parte de un sustituyente "X" para estabilizar el grupo carbonilo.	17
Figura 11. Izquierda, Resonancia de estabilización del cloro, la cual es débil. Derecha, Resonancia de un ester.	17
Figura 12. Fosgeno y cloroformiato de alilo.	18
Figura 13. Ejemplos de polialcoholes.	19
Figura 14. Estireno.	19
Figura 15. Compuestos químicos con el grupo funcional alílo.	20
Figura 16. Compuesto químico con grupos funcionales alilcarbonato.	21
Figura 17. Monómero alilcarbonato aromático.	21
Figura 18. Compuestos químicos empleados como iniciadores para polimerizar vía radicales libres.	22
Figura 19. Etapa de iniciación de polimerización por radicales libres de BPO con etileno.	23
Figura 20. Etapa de propagación de polimerización por radicales libres con etileno.	23
Figura 21. Etapa de terminación de polimerización por radicales libres con etileno.	24
Figura 22. Polimerización por condensación para formar el Nylon 6,6.	24
Figura 23. A) homopolímero de etileno, B) copolímero de etileno y polipropileno.	25
Figura 24. Vibraciones de alta y baja energía.	26
Figura 25. Fragmento del espectro electromagnético donde se muestran las regiones del infrarrojo.	27
Figura 26. Relación entre la vibración y el momento dipolar.	28
Figura 27. Vibración de tensión simétrica.	28
Figura 28. Vibración de tensión.	28
Figura 29. Vibración de tensión asimétrica.	29
Figura 30. Vibración de flexión en tijera.	29
Figura 31. Vibración de flexión, balanceo.	29
Figura 32. Vibración de flexión, cabeceo.	29
Figura 33. Vibración de flexión, torsión.	29
Figura 34. Diagrama de funcionamiento de RMN.	30
Figura 35. Síntesis de monómero 4-alilcarbonato fenol.	37

Figura 36. Mecanismo de reacción para obtener el monómero 4-alilcarbonato fenol.....	37
Figura 37. Esquipo de reacción empleado en la síntesis del monomero 4-ACPH.....	38
Figura 38. Filtración al vacío del monómero 4-ACPH.....	39
Figura 39. (izq.) cromatografía en placa fina, (der) en columna.....	39
Figura 40. Síntesis de poliestireno.	40
Figura 41. Matraz donde se observa la formación de poliestireno.	40
Figura 42. Poliestireno solido seco.....	41
Figura 43. Síntesis de copolímero 4-alilcarbonato fenol con estireno.....	41
Figura 44. Copolímeros en baño de aceite.....	42
Figura 45. Copolímeros en crudo.	42
Figura 46. Viscosímetro de Ubbelohde en un baño a 25° C.....	43
Figura 47. Reactor de síntesis del monómero 4-ACPH.	45
Figura 48. Crudo de reacción del monómero.	46
Figura 49. Monómero 4-ACPH puro.....	47
Figura 50. Espectro de IR del monómero 4-alilcarbonato fenol.....	48
Figura 51. Espectro de RMN ^1H del 4-alilcarbonato fenol en CDCl_3 a 500 MHz.....	49
Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C del 4- alilcarbonato fenol en CDCl_3 , 500 MHz.....	50
Figura 53. Espectro de IR del poliestireno PS2BPO, 90°C.	51
Figura 54. Espectro de RMN ^1H de PS2BPO 90°C en CDCl_3 a 400 MHz.	52
Figura 55. Espectro de IR del copolímero en la proporción 50-50 4-ACPH/S, 95°C, P_{atm} , T22 en dioxano.....	53
Figura 56. Espectro de RMN ^1H del copolímero 50-50 4-ACPH/S en T22, a 95°C y P_{atm} en dioxano en CDCl_3 , 500 MHz.	54
Figura 57. Espectro de RMN ^1H del copolímero 20-80 4-ACPH/S en T22, a 95 °C, P_{atm} , en dioxano en CDCl_3 , 500 MHz.	55
Figura 58. Gráficos donde se determinó la viscosidad intrínseca.....	57
Figura 59. Espectro de IR del bisalilcarbonato de hidroquinona.	58
Figura 60. Espectro de RMN ^1H de bisalilcarbonato de hidroquinona en CDCl_3 a 500 MHz.....	59
Figura 61. Espectro de RMN ^{13}C de bisalilcarbonato de hidroquinona en CDCl_3 a 500 MHz.....	60
Figura 62. Equipo de medición de ángulo de contacto.....	61
Figura 63. Angulo de contacto del bisalilcarbonato de hidroquinona.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos necesarios para la síntesis del monómero 4-alilcarbonato fenol.	38
Tabla 2. Cantidades y condiciones de reacción para obtener poliestireno.	40
Tabla 3. Reactivos empleados para formar copolímeros de 4-ACPH con estireno y T22, a 95 °C, P _{atm}	42
Tabla 4. muestras de poliestireno y	43
Tabla 5. Rendimiento del monómero 4-alilcarbonato fenol sin purificar.....	45
Tabla 6. Distintas solubilidades de 4-alilcarbonatofenol crudo lavado y secado.	46
Tabla 7. Rendimiento (Rd) del monómero 4-alilcarbonato fenol puro.....	46
Tabla 8. Solubilidades en distintos disolventes del 4-alilcarbonato fenol puro.....	47
Tabla 9. Asignación de las señales del espectro de RMN ¹ H del 4-alilcarbonato fenol.	49
Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN ¹³ C del 4-ACPH.	50
Tabla 11. Viscosidad de copolímeros 4-ACPH/S y poliestireno, a 25 °C en THF.	56
Tabla 12. Diferentes muestras de la viscosidad intrínseca y sus respectivos pesos moleculares. ...	56
Tabla 13. Rendimientos experimentales de los polímeros sintetizados.	57

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Ecuación de Hagen-Poiseuille.	31
Ecuación 2. Relación entre la viscosidad y el tiempo de flujo.....	31
Ecuación 3. Expresión de la viscosidad relativa	32
Ecuación 4. Expresión de la viscosidad específica.....	32
Ecuación 5. Expresión de la viscosidad inherente.....	32
Ecuación 6. Expresión de la viscosidad reducida.	32
Ecuación 7. Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.	33

ABREVIATURAS

%T	Porcentaje de transmitancia
[η]	Viscosidad intrínseca
4-ACPH	4-alílcarbonato fenol
ADN	Acido Desoxirribonucleico
AIBN	Azobisisobutironitrilo
Ar	Argón
ATR	Reflectancia Total Atenuada
BACH	Bisalílcarbonato de hidroquinona
BPO	Peróxido de benzoílo
CD	Disco compacto
CFA	Cloroformiato de alilo
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
GPC	Cromatografía en Permeación en Gel
h	Horas
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
K, α	Constante de Mark-Houwink
M	Peso molecular promedio
mg	Miligramos
ml	Mililitros
N ₂	Nitrógeno molecular
NaOH	Hidróxido de sodio
OH	Grupo hidroxilo
PA	Poliamida
P _{atm}	Presión atmosférica
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PF	Punto de fusión
pKa	Constante de disociación ácida
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
ppm	Partes por millón
PS	Poliestireno
rf	Radio frecuencia
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Estireno
t	Tiempo
T22	1,1-diterbutilperoxociclohexano
THF	Tetrahidrofurano
Torr	Unidad de presión
λ	Longitud de onda
ν	Número de onda

Capítulo 1



Perspectiva del trabajo

1.1 ASPECTOS GENERALES

La presente tesis tiene como objetivo sintetizar y caracterizar compuestos poliméricos de la familia de los policarbonatos (PC) empleando la técnica de polimerización en solución por radicales libres. Para conseguir la síntesis de policarbonatos por radicales libres, se sintetizarán los monómeros con estructura de carbonato con grupos funcionales alilo, los cuales son derivados de la hidroquinona y el cloroformiato de alilo (CFA), para nuestro propósito, es el camino que nos conducirá a los policarbonatos.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Los policarbonatos tienen diversas aplicaciones entre las cuales se pueden mencionar las siguientes: se utiliza como base de películas fotográficas, en pantallas, casco y gafas de seguridad, en lentes para gafas; cubiertas de difusión eléctrica, componentes de vuelo, sistemas de iluminación, hojas laminadas para vidrios a prueba de balas, lunas y faros de coches, lentes para gafas, colectores solares, mobiliario y utensilios de cocina, utensilios aptos para microondas, esterilización de componentes médicos, compact disc (CD), entre otros. Es de gran importancia el continuar con el estudio de estos compuestos con el interés principal de mejorar las propiedades de los materiales derivados de los policarbonatos, así como las técnicas de síntesis para su obtención.



Figura 1. Los CDs y las gafas de seguridad están hechas de policarbonato.

1.3 OBJETIVOS GENERALES

Sintetizar y caracterizar por diversas técnicas analíticas, copolímeros derivados de 4-alilcarbonato fenol por la técnica de polimerización en solución. Así también, de sus propiedades físicas químicas.

1.4 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar el monómero 4-alilcarbonato fenol, purificarlo y caracterizarlo por las diferentes técnicas analíticas.
2. Sintetizar polímeros; copolímeros derivados de 4-alilcarbonato fenol purificarlos y su respectiva caracterización analítica. Además de encontrar las ventajas o desventajas de usar la técnica de “polimerización en solución” frente a la “polimerización en masas”.
3. Encontrar las condiciones ideales para sintetizar los compuestos propuestos.

1.5 HIPÓTESIS

Se pueden formar carbonatos a través de reacciones de alcoholes y halogenuros de ácido o halogenuros de éster, en presencia de bases químicas (alcalinas) inorgánicas o empleando compuestos orgánicos que actúan como bases para llevar a cabo la síntesis de carbonatos. La formación de policarbonatos por radicales libres, requiere de compuesto que tengan grupos de funcionales de dobles enlaces $C=C$, tales como las olefinas o compuestos alílicos.

Capítulo 2

Introducción

2.1 BREVE HISTORIA DEL ORIGEN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros se han utilizado desde los comienzos de la civilización humana y los químicos los han sintetizado desde el siglo pasado. Las herramientas prehistóricas y los refugios se hacían de madera y de paja. Ambos materiales de construcción contienen celulosa, biopolímero de la glucosa (Figura 2). La ropa se hacía de la piel y el pelo de los animales, la cual contiene proteínas, biopolímeros de los aminoácidos. El almidón, la seda y el ADN son ejemplos de polímeros naturales. Después de que se aprendió a manipular el fuego, se comenzaron a hacer utensilios de cerámica y de vidrio, empleando polímeros inorgánicos naturales (L. G. WADE, 2004).

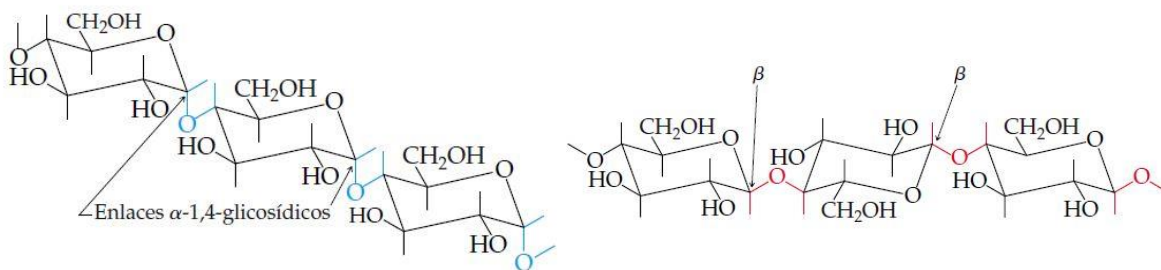


Figura 2. Biopolímero de la glucosa. Estructura química macromolecular; izquierda almidón, derecha celulosa.

En 1827, Jons Jakob Berzelius¹ acuñó el término **polímero** (del griego polys, “muchos”, y meros, “partes”) para denotar las sustancias moleculares de alta masa molecular formadas por la polimerización (unión) de **monómeros**, moléculas con baja masa molecular. De forma general, podemos definir a un polímero como: moléculas de alta masa molecular “macromoléculas” compuesta por muchas unidades más pequeñas “monómeros” moléculas de baja masa molecular, que se van repitiendo, enlazadas covalentemente unas a otras.

Los polímeros naturales son fundamentales en todos los procesos de la vida y nuestra sociedad tecnológica es por completo dependiente de los polímeros sintéticos. Entre los muchos polímeros sintéticos están el nailon, el polietileno y la baquelita.

Durante los últimos 60 años, aproximadamente, los químicos han aprendido a crear polímeros sintéticos polimerizando monómeros mediante reacciones químicas controladas. Muchos de estos polímeros sintéticos tienen una columna vertebral de enlaces carbono-carbono, porque los átomos de carbono tienen una capacidad excepcional para formar enlaces fuertes y estables entre sí (THEODORE L. BROWN, 2004).

¹ Junto con John Dalton, Antoine Lavoisier, y Robert Boyle, es considerado el padre de la química moderna.

Los polímeros no necesitan ser homogéneos, y la mayoría no lo son. Aun uno tan sencillo como el polietileno es una mezcla de macromoléculas con distintas longitudes de cadena y distintos grados de ramificación.

Las primeras aplicaciones de la química de los polímeros implicaban la modificación química cuyo objeto era mejorar las propiedades físicas de los polímeros naturales. En 1839, Charles Goodyear transformó el hule natural², que es frágil cuando está frío y pegajoso cuando está caliente, en una sustancia que mantiene su elasticidad dentro de un margen de temperaturas más amplio, calentándolo con azufre (vulcanización). El caucho vulcanizado revolucionó rápidamente la fabricación de botas, neumáticos para automóviles e impermeables. Leo Baekeland patentó el primer polímero totalmente sintético, al que llamó baquelita³, en 1910 y fue el material sintético de su tipo con más éxito durante muchos años.



Figura 3. Hermann Staudinger.

No obstante, estos primeros éxitos, los conocimientos acerca de la estructura de los polímeros eran escasos. Muchos químicos creían que el hule, las proteínas y cosas por el estilo eran dispersiones coloidales de moléculas pequeñas. Durante la década de 1920, Hermann Staudinger⁴ (figura 3), primero en el Instituto Federal Suizo de Tecnología, y después en la Universidad de Friburgo, afirmaba que los polímeros eran compuestos de alto peso molecular, unidos por enlaces covalentes normales. Las ideas de Staudinger fueron confirmadas de modo convincente en un trabajo presentado por Wallace H. Carothers, de Du Pont, en 1929, quien llegó a conclusiones semejantes.

Los estudios sobre la estructura de los polímeros realizados por Staudinger, y los éxitos de Carothers en la síntesis de polímeros, aceleraron el desarrollo de la química de los polímeros, en especial desde modificar polímeros naturales hasta el diseño y síntesis de materiales nuevos (CAREY, 2006).

La sociedad se ha rodeado de polímeros sintéticos: ropa de Nylon y poliéster, alfombras de polipropileno, coches con componentes plásticos de poliuretano y ruedas de caucho sintético; por otra parte, se utilizan corazones artificiales y otros órganos hechos con polímeros de siliconas y muchos de los componentes de los bolígrafos, computadoras, juguetes y aparatos electrodomésticos están hechos de materiales poliméricos plásticos.

² Hule natural o caucho; cis-1,4-polisopreno.

³ La baquelita es un material versátil y duradero, preparado a partir de fenol y formaldehído.

⁴ Hermann Staudinger (1881-1965) fue un químico galardonado con el Premio Nobel de Química de 1953. "Por sus descubrimientos en el campo de la química macromolecular".

Para nuestros propósitos, describiremos de forma general la naturaleza química de los reactivos utilizados para el desarrollo del presente trabajo. Se aborda información para entender la síntesis del monómero sección 2.2-2.8, así como la de los polímeros sección 2.9-2.11.

2.2 ALCOHOLES

Los alcoholes son compuestos químicos que tienen el grupo funcional -OH en su estructura química. Estos se clasifican en primarios, secundarios o terciarios con base en el grado de sustitución del carbono que lleva al grupo funcional. Por tanto, los alcoholes primarios son compuestos del tipo RCH_2OH , los alcoholes secundarios del tipo R_2CHOH , y los alcoholes terciarios son compuestos del tipo R_3COH (CAREY, 2006).

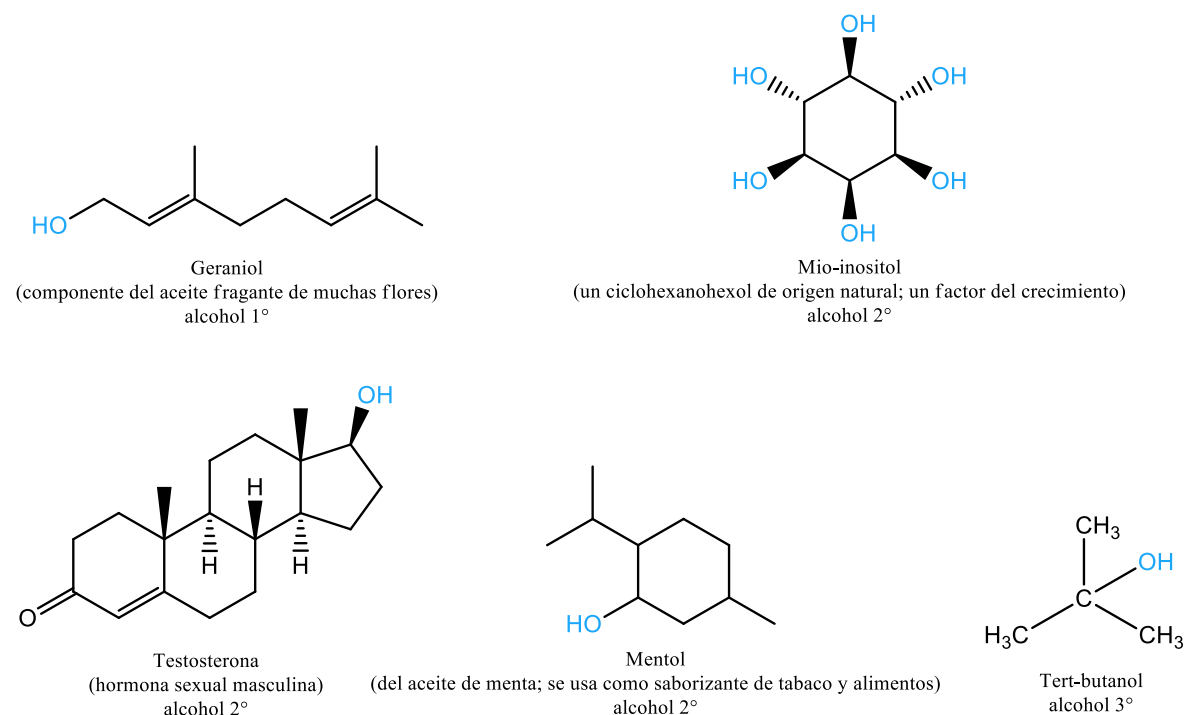
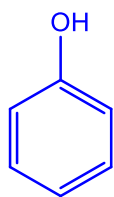


Figura 4. Ejemplos de alcoholes.

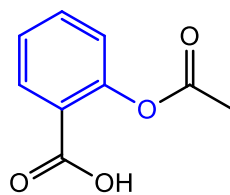
2.3 FENOLES

Los fenoles son compuestos que tienen un grupo hidroxilo unido directamente a un anillo de benceno. El compuesto base de este grupo, C_6H_5OH , se llama fenol, simplemente, y es una sustancia química industrial importante. Muchas de las propiedades de los fenoles son análogas a las de los alcoholes, pero este parecido es más bien una sobre simplificación.

Los fenoles son compuestos di funcionales; el grupo hidroxilo y el anillo aromático interaccionan con gran fuerza y afectan mutuamente su reactividad. Esta interacción causa algunas propiedades novedosas y útiles de los fenoles. Por ejemplo, un paso clave en la síntesis de la aspirina no tiene paralelo en las reacciones de los alcoholes.



fenol



aspirina

Figura 5. Estructuras químicas del fenol y la aspirina.

En los fenoles, el oxígeno del hidroxilo es menos básico, y el protón del hidroxilo es más ácido que en los alcoholes (CAREY, 2006).

2.4 ACIDEZ DE LOS FENOLES

La propiedad más característica de los fenoles es su acidez. Los fenoles son más ácidos que los alcoholes, pero menos que los ácidos carboxílicos. Mientras que los ácidos carboxílicos tienen valores de pK_a de 5, aproximadamente, los valores de pK_a de los alcoholes están en el intervalo de 16 a 20. Los valores de pK_a de la mayoría de los fenoles son de, aproximadamente, 10.

En el ion etóxido, la carga negativa se encuentra localizada en el oxígeno, y sólo está estabilizada por fuerzas de solvatación.

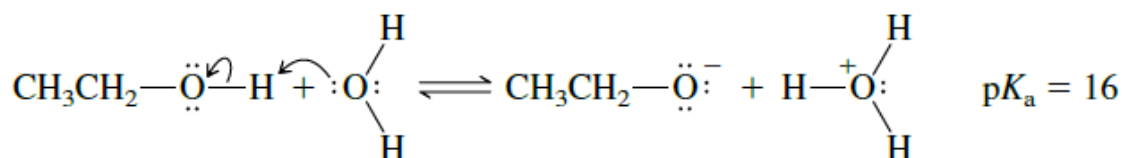


Figura 6. Equilibrio de ionización del etanol.

La carga negativa en el ion fenóxido está estabilizada tanto por solvatación como por deslocalización electrónica en el anillo.

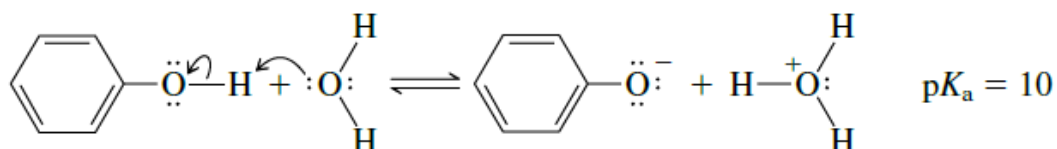


Figura 7. Equilibrio de ionización del fenol a fenóxido.

En el fenóxido, la deslocalización electrónica se representa con la resonancia entre las estructuras:

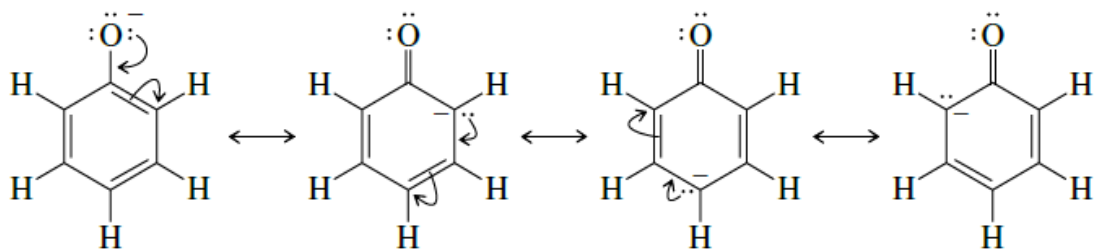


Figura 8. Resonancia del ion fenóxido.

La carga negativa en el ion fenóxido es compartida por el oxígeno y los carbonos orto y para respecto a él. La deslocalización de la carga negativa estabiliza mucho al ion fenóxido (CAREY, 2006).

2.5 LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA EN EL ACILO

Todos los derivados de ácidos carboxílicos comparten la propiedad común de un mecanismo en dos etapas. La primera etapa en la hidrólisis de un derivado de ácido carboxílico es la adición nucleofílica al grupo carbonilo, para formar lo que se llama un intermediario tetraédrico. La segunda etapa es la disociación rápida del intermediario tetraédrico para formar los productos.



Figura 9. Reacción de sustitución nucleofílica en el acilo.

Como los compuestos con carbonilo tienen un arreglo plano de enlaces en el grupo carbonilo. Así, todos son más o menos iguales por ofrecer acceso relativamente no impedido al acercamiento de un nucleófilo. Difieren en el grado en el que el átomo unido al grupo carbonilo puede estabilizar al carbonilo por donación de electrones.

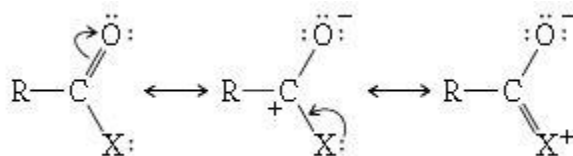


Figura 10. Resonancia por parte de un sustituyente "X" para estabilizar el grupo carbonilo.

Cloruros de acilo: Aunque el cloro tiene pares de electrones no compartidos, es mal donador de pares electrónicos por resonancia con el carbonilo.

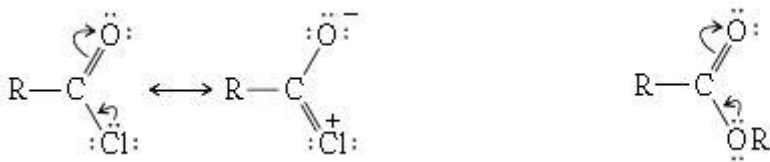


Figura 11. Izquierda, Resonancia de estabilización del cloro, la cual es débil. Derecha, Resonancia de un éster.

El enlace C-Cl es tan largo, que el orbital con el par solitario (3p) del cloro está demasiado lejos como para traslaparse bien con el orbital π del grupo carbonilo. El grupo carbonilo de un cloruro de acilo siente el efecto normal de retiro de electrones de un sustituyente electronegativo, sin compensar mucho la donación de electrones por resonancia. Esto desestabiliza al grupo carbonilo y lo hace más reactivo.

Ésteres: El grupo carbonilo de un éster se estabiliza por la donación de electrones del oxígeno. Lo cual, lo hace menos reactivo frente al cloruro de acilo. Los cloruros de acilo reaccionan con los alcoholes para formar ésteres. Por lo general, la reacción se efectúa en presencia de piridina (CAREY, 2006).

2.6 HALOFORMIATO

El cloroformiato de alilo (CFA), se obtiene de la reacción entre alcohol alílico y fosgeno, dando como producto el cloroformiato de alilo, casi libre de impurezas y fácil de purificar. El cloroformiato de alilo reacciona con mono alcoholes y polialcoholes.

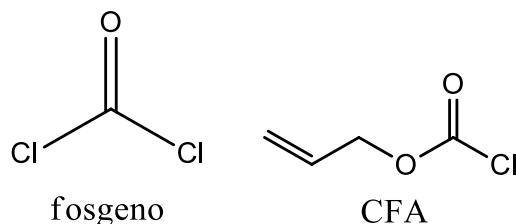


Figura 12. Fosgeno y cloroformiato de alilo.

El cloroformiato de alilo reacciona con polialcoholes en presencia de una variedad de catalizadores básicos como son; aminas, hidróxidos metálicos, etc. De estas bases los hidróxidos alcalinos son los más baratos, con buena reactividad y fácil de eliminar, la desventaja de su uso, es la insolubilidad en medios orgánicos, en cambio las aminas son solubles en la mayoría de sustancias orgánicas y tienen diferente reactividad (aminas 3°, 2°, 1°), sin embargo, son considerablemente más caras y su proceso de eliminación es más laborioso (L.O. SMITH, 1970).

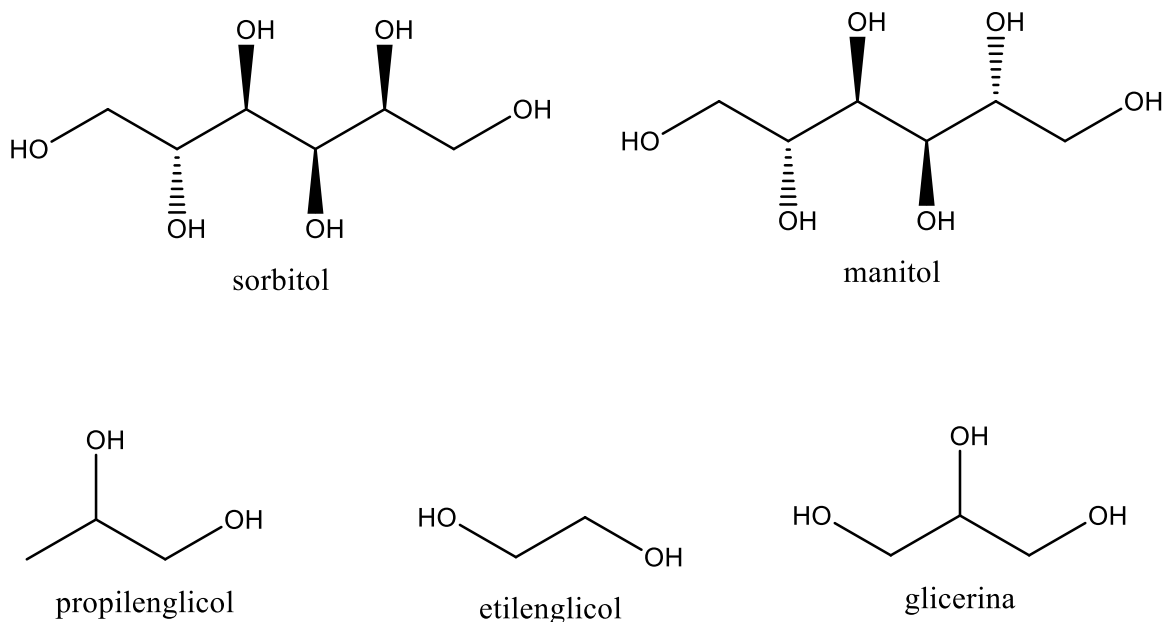


Figura 13. Ejemplos de polialcoholes.

2.7 ESTIRENO

La utilización del estireno hoy en día es amplísima y, a título meramente orientativo, podemos establecer la siguiente distribución: 10% se utiliza en la industria del caucho sintético, el 90% restante en plásticos y resinas. Los materiales fabricados con estireno representan el 20% de todo el consumo de plásticos, en forma de poliestirenos, copolímeros elastómeros, resinas y poliésteres.

El estireno tiene una gran tendencia a reaccionar consigo mismo y polimerizar, incluso a temperatura ambiente, cuando se somete a radiaciones luminosas o entra en contacto con el oxígeno del aire.

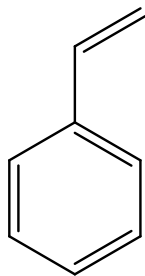


Figura 14. Estireno.

El almacenaje del monómero deberá hacerse siempre con la adición previa de inhibidores, que se eliminan antes de la polimerización mediante su destilación o su extracción.

La fabricación de poliestireno y de los copolímeros del estireno se efectúa sobre todo en masa o en emulsión, así como la fabricación de los polímeros a temperaturas comprendidas entre 150 y 300 °C. El estireno no tiene acción corrosiva sobre los metales, exceptuando el cobre y sus aleaciones, con el que reacciona y toma color. La oxidación del estireno produce aldehídos y peróxidos que pueden actuar como catalizadores de polimerización.

2.8 MONÓMEROS CON LOS GRUPOS FUNCIONALES ALILCARBONATO

Aunque los monómeros alílicos no se utilicen directamente en polimerizaciones por reacción en cadena o de adición debido a la estabilidad y baja reactividad del radical alílico, los ésteres dialílicos pueden entrecruzarse por polimerización a través de sus dobles enlaces para dar resinas termoestables. Dos tipos principales son de interés comercial (figura 15).

Ftalato de dialílico. Se emplean prepolímeros (es decir, resinas parcialmente polimerizadas, pero todavía termoplásticas) de ftalato de dialílico e isoftalato de dialílico como compuestos de moldeo y en la producción de laminados reforzados con fibra de vidrio. Son polimerizados por catalizadores peróxidos, dando productos resistentes al calor y los agentes químicos con buena estabilidad dimensional y propiedades eléctricas aislantes.

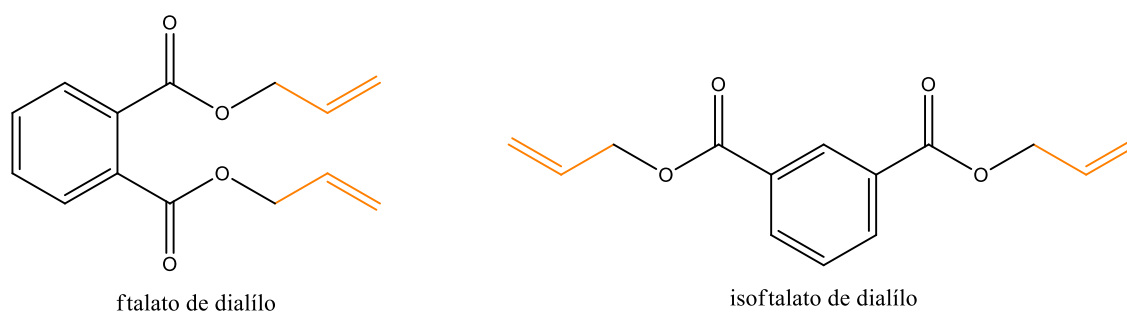
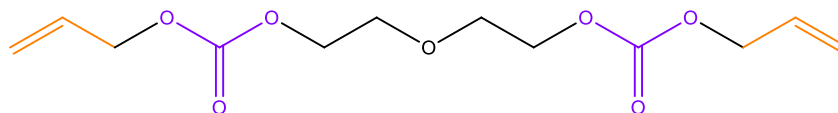


Figura 15. Compuestos químicos con el grupo funcional alílico.

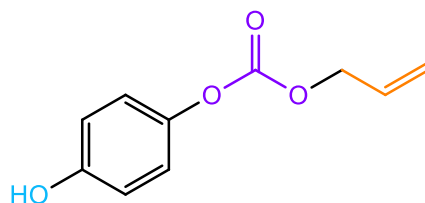
Carbonato de alíl diglicol. El dietilen glicol bisalílcarbonato, $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, se utiliza directamente para el colado de productos parecidos al vidrio, similares al poli (metacrilato de metilo) colado, pero mucho más duros. Las piezas coladas se polimerizan con catalizadores tipo peróxido. Se emplean para aplicaciones en vidriería especiales y como lentes para gafas y otros fines ópticos (FRED W. BILLMEYER, 2004).



diétlen glicol bisalílcarbonato

Figura 16. Compuesto químico con grupos funcionales alílcarbonato.

El monómero utilizado en el presente trabajo para la síntesis de policarbonatos, contiene grupos funcionales alílcarbonato, además de ser un compuesto aromático con un grupo funcional -OH.



4-alílcarbonato fenol

Figura 17. Monómero alílcarbonato aromático.

2.9 INICIADORES EN LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

En la polimerización por radicales libres, la activación del doble enlace puede realizarse no sólo mediante la adición de iniciadores, que es el caso más frecuente en la práctica, sino también por acción del calor (activación térmica) necesitando temperaturas elevadas o de determinadas radiaciones (fotoquímica o radioquímica).

Los iniciadores pueden ser orgánicos o inorgánicos, entre los primeros destacan los peróxidos y los diazocompuestos, ambos se caracterizan por generar radicales libres muy estables.

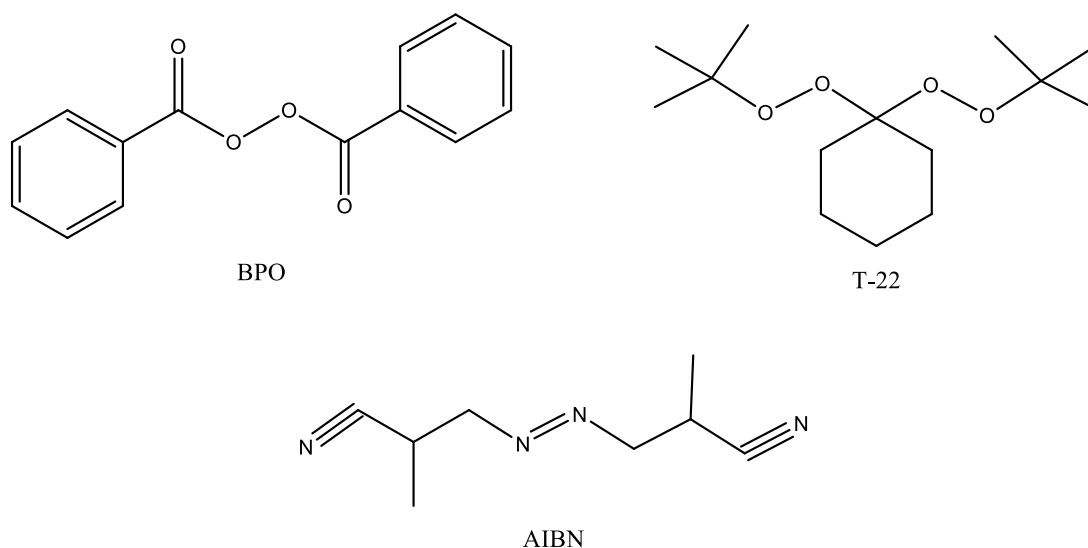


Figura 18. Compuestos químicos empleados como iniciadores para polimerizar vía radicales libres.

Lo que hace especiales a estas moléculas es que actúan como iniciadores, el par de electrones del enlace que se rompe, da a lugar una ruptura homolítica con la presencia de temperatura por encima de los 90°C. Cuando ocurre esta ruptura, se queda con dos fragmentos, provenientes de la molécula original, cada uno con un electrón desapareado, que recibe el nombre de radicales libres (CARRAHERS'S, 2014).

2.10 CLASIFICACION DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros abarcan demasiadas disciplinas, lo cual es complicado clasificarlos, una forma puede ser por su procedencia:

- **Naturales:** Lana, seda, almidón, proteínas, celulosa, etc.
- **Sintéticos:** Principalmente derivados del petróleo.

Las características dependen enormemente de las diferencias de las estructuras de las cadenas moleculares, según este criterio se pueden clasificar en:

- **Lineales:** En estos casos las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y pueden unirse entre sí por fuerzas de Van der Waals. Ejemplo: Polietileno (PE), Poliestireno (PS), Polipropileno (PP), Polimetilmetacrilato (PMMA), Poliamida (PA), etc.

- **Ramificados:** Son polímeros cuya cadena principal está conectada literalmente con otras cadenas secundarias. Estas ramificaciones son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero y disminuye la eficacia del empaquetamiento, obteniéndose, por tanto, polímeros de menores densidades.
- **Entrecruzados:** En estos casos las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes.
- **Reticulados:** Son polímeros compuestos por unidades trifuncionales que tienen tres enlaces covalentes activos, formando redes tridimensionales, en lugar de cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales.

Por su mecanismo de polimerización:

- **Polimerización por adición:** Se obtienen a partir de la adición rápida de una molécula a una cadena de polímeros en crecimiento, generalmente con un intermediario reactivo (catión, anión, radical) en el extremo de crecimiento de la cadena. Esta se divide en tres etapas:
 1. **Iniciación:** Comprende la etapa de descomposición de un iniciador en dos radicales, el iniciador puede ser; BPO, AIBN, etc. Después de la formación del radical libre, este reacciona inmediatamente con el monómero produciendo un radical más grande, denominado, monómero activado.

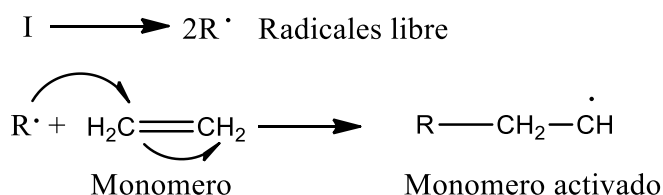


Figura 19. Etapa de iniciación de polimerización por radicales libres de BPO con etileno.

2. **Propagación:** Se van adicionando moléculas sucesivamente de monómero al monómero activado, alargando la molécula. Así se forma, un polímero activado por el radical.

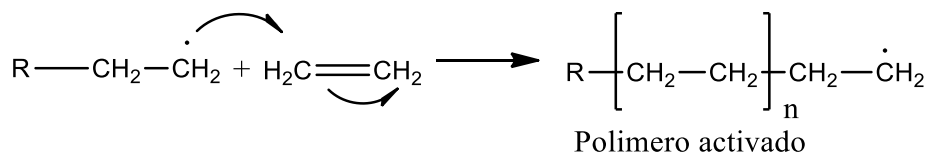


Figura 20. Etapa de propagación de polimerización por radicales libres con etileno.

- 3. Terminación:** Aquí, se implica la colisión de dos cadenas poliméricas activadas de distintas longitudes entre sí, formando un nuevo enlace y un polímero estable que ya no continuara creciendo (CHANG, 2010).

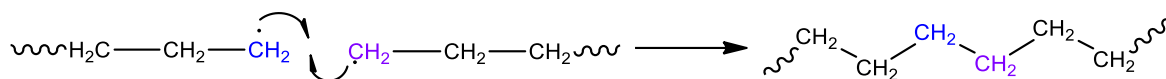


Figura 21. Etapa de terminación de polimerización por radicales libres con etileno.

- **Polimerización por condensación:** Es una reacción de condensación donde dos moléculas simples diferentes se unen para formar una molécula más grande por eliminación de una molécula pequeña, como H_2O , HCl (Figura 22). Ejemplos; Poliamidas, poliésteres, etc. (THEODORE L. BROWN, 2004).

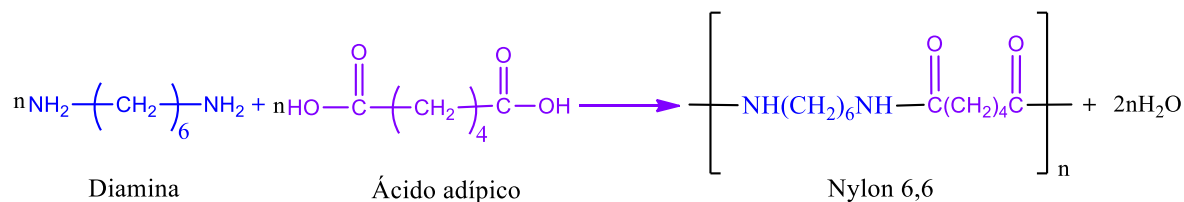


Figura 22. Polimerización por condensación para formar el Nylon 6,6.

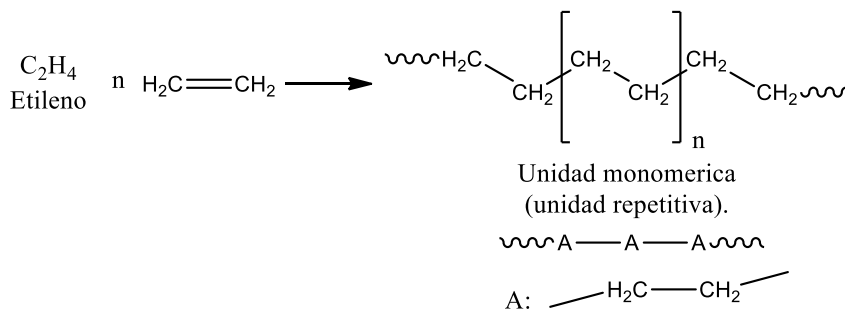
2.11 UNIDAD MONOMERICA

Con este nombre se designa al grupo de átomos que forman a la unidad repetitiva de la cadena macromolecular. En las cadenas más sencillas y formadas por una sola unidad repetitiva, el grupo de átomos de esta unidad pueden ser los mismos que constituyen al monómero a partir del cual se forma dicha cadena.

Como en el caso del polímero llamado polietileno “homopolímero” y en la cadena formada por polimerización simultanea de los monómeros de etileno y propileno “copolímero”, como se muestra en la Figura 23.

Ejemplos

a) Homopolímero



b) Copolímero

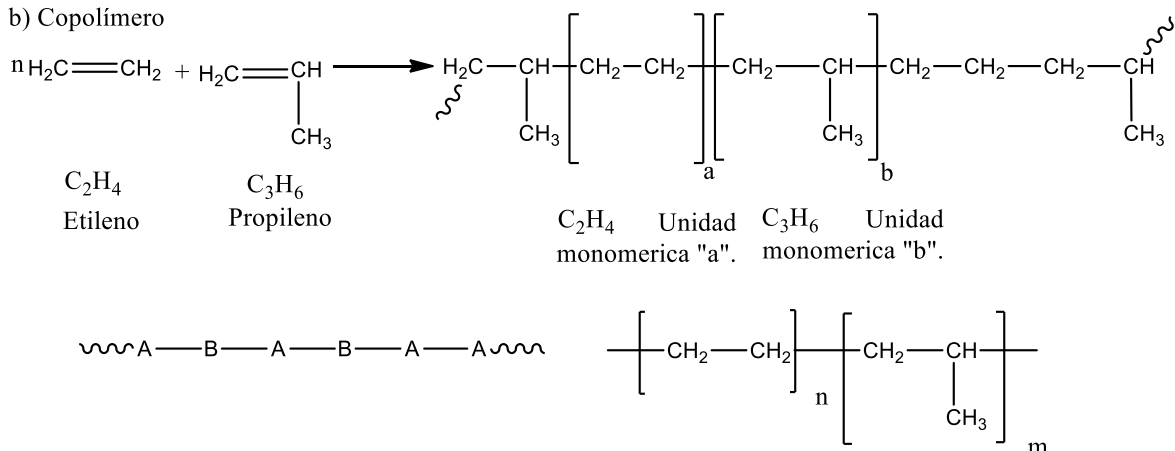


Figura 23. A) homopolímero de etileno, B) copolímero de etileno y polipropileno.

Las unidades monoméricas se usan para representar la fórmula condensada de polímeros de alto peso molecular. Una vez identificado el grupo atómico repetitivo de la cadena, se le encierra entre corchetes rectangulares o curvos y se agrega una letra "n" o "m" ("x" o "y") como subíndices, derechos al exterior de cada corchete. Estos subíndices indican que la unidad se repite muchas veces para formar la cadena.

Es conveniente aclarar que los extremos de la cadena no se toman en cuenta y estos difieren de la composición química de la unidad monomérica. Cuando se estudien los mecanismos de la reacción de polimerización se indica la naturaleza química de los extremos de la cadena macromoleculares (GUPTA, 2003).

2.12 MÉTODOS DE ANÁLISIS

2.12.1 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La técnica de Espectroscopia de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intermolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

El ATR (Reflectancia Total Atenuada) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. La Espectroscopia de Infrarrojo es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis de polímeros, análisis de contaminantes, ciencia forense, biomedicina, agricultura y alimentación entre otros.

2.12.1.1 FUNDAMENTOS

Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando por niveles vibracionales superiores.

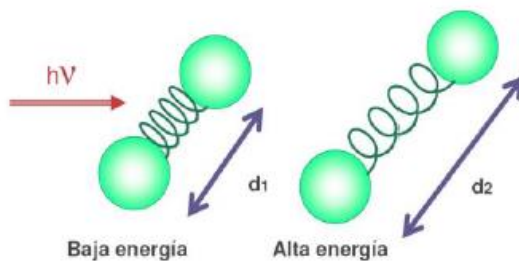


Figura 24. Vibraciones de alta y baja energía.

Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio. Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido desde los 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} .

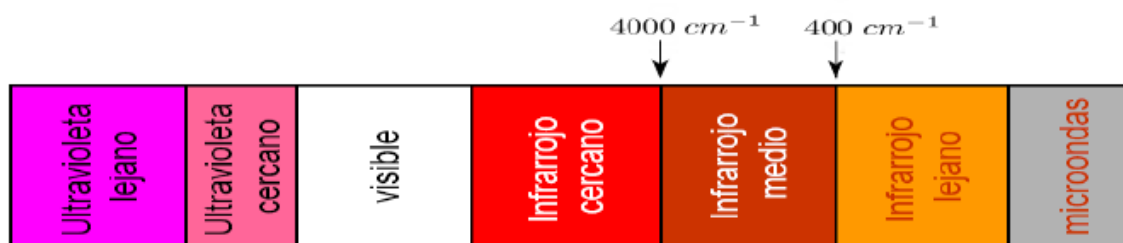


Figura 25. Fragmento del espectro electromagnético donde se muestran las regiones del infrarrojo.

Tradicionalmente, en el eje x de los espectros de infrarrojo se emplea el número de ondas (ν) y se define como el inverso de la longitud de onda en cm. $\nu = 1/\lambda$. En el eje y se representa el porcentaje de radiación transmitida (transmitancia) que se representa por %T.

2.12.1.2 ABSORCIÓN INFRARROJA

Para que una molécula absorba radiación infrarroja deben cumplirse dos condiciones: la frecuencia de la radiación debe coincidir con la frecuencia natural del movimiento vibracional. Una molécula sólo absorbe radiación infrarroja cuando su momento dipolar interacciona con el campo eléctrico de la onda, variando en fase con este. Como es lógico este acoplamiento sólo es posible si las frecuencias de la radiación y la vibración del enlace coinciden. Por ello, moléculas apolares no absorben en el infrarrojo y moléculas poco polares dan lugar a absorciones muy débiles. Regla de selección de la espectroscopia infrarroja: "solamente aquellos enlaces cuya vibración provoque un cambio en el momento dipolar de la molécula absorben en el infrarrojo".

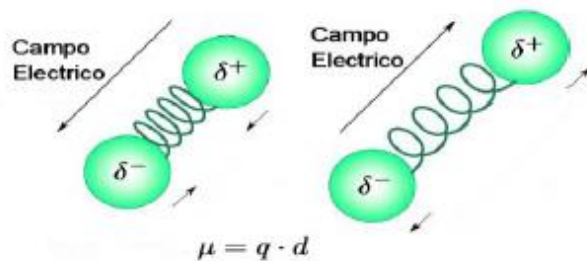


Figura 26. Relación entre la vibración y el momento dipolar.

Además, cuanto mayor sea la variación del momento dipolar durante la vibración, más intensa es la banda de absorción en el espectro. Dan lugar a bandas intensas las vibraciones de enlaces C=O, O-H, N-H y no son observables vibraciones de tensión de enlaces triples en alquinos simétricos o alquenos trans con cadenas iguales.

2.12.1.3 TIPOS DE VIBRACIONES

Vibración de tensión. Los átomos unidos por enlaces simples, dobles o triples se acercan y alejan siguiendo la dirección del enlace, igual que oscilan dos masas unidas por un muelle.

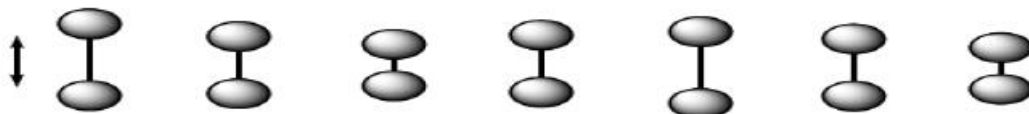


Figura 28. Vibración de tensión.

Hay dos modos de vibración de tensión: simétrica y asimétrica.

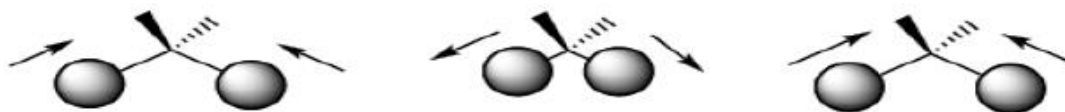


Figura 27. Vibración de tensión simétrica.

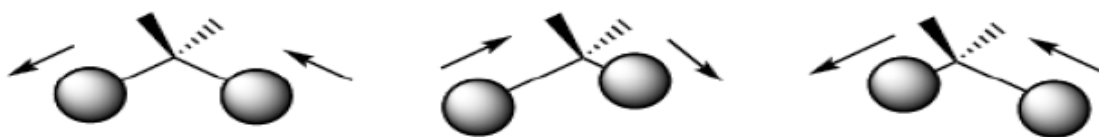


Figura 29. Vibración de tensión asimétrica.

Vibración de flexión. Los átomos vibran de modo que varían los ángulos, pero no las longitudes de enlace. Hay cuatro modos de vibraciones de flexión: tijera, balanceo, cabeceo y torsión.

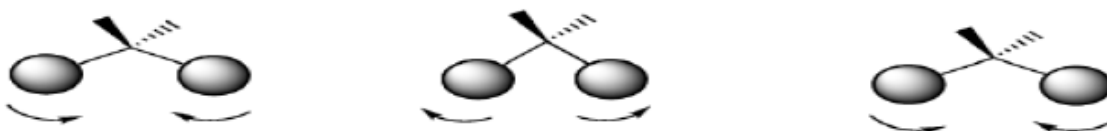


Figura 30. Vibración de flexión en tijera.

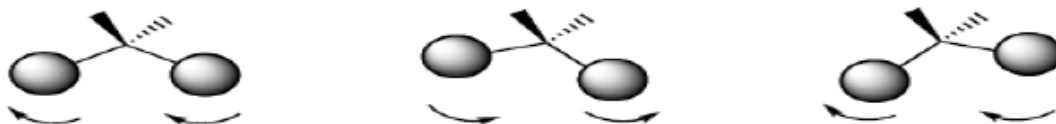


Figura 31. Vibración de flexión, balanceo.

Estos dos modos de vibración tienen lugar en el plano que contiene los tres átomos que participan en la vibración (H.H. WILLARD, 1991).



Figura 32. Vibración de flexión, cabeceo.



Figura 33. Vibración de flexión, torsión.

2.12.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos y, en su aplicación más común, en las propiedades del núcleo de hidrógeno. Si sólo implicase los núcleos no tendría interés para los químicos. Afortunadamente, los electrones van a producir modificaciones, débiles pero observables, siendo esos efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos y a las constantes de acoplamiento, permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas, razón del éxito de la RMN en química orgánica. La RMN es un método relativamente moderno (en comparación a otras espectroscopías) pues data de 1946, año en el que Purcell de la Universidad de Harvard y Bloch y Packard de la Universidad de Stanford obtuvieron los primeros resultados y elaboraron la teoría, el primer espectro con señales separadas para una molécula orgánica data de 1951. Un espectrómetro de RMN consiste esencialmente en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia. N S Emisor Muestra Receptor.

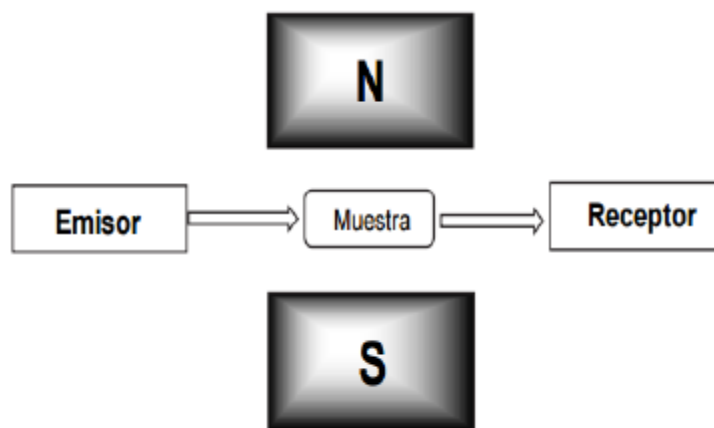


Figura 34. Diagrama de funcionamiento de RMN.

Cuando una muestra que contiene núcleos, por ejemplo, protones, dotados de ciertas propiedades magnéticas, que describiremos más tarde, es colocada entre los dos polos de un imán y sometida al campo de radiofrecuencia (rf) del emisor, es capaz de absorber energía de rf (es lo que se llama entrar en resonancia). Para relaciones bien determinadas

entre la fuerza del campo magnético B_0 y la frecuencia del emisor ν , una señal es detectada por el receptor. Supongamos que un producto da un espectro formado por 18 señales, eso significa que hay 18 combinaciones entre el campo magnético y la frecuencia del emisor que han producido una resonancia, es decir, una absorción de energía. Dado que sólo cuenta la relación ν/B_0 , no se hacen variar simultáneamente los dos campos, el magnético y el eléctrico, sino que se fija uno y se hace variar progresivamente el otro, lo que se denomina barrido. Se hablará pues de barrido de campo o de barrido de frecuencia. Cada vez que la relación frecuencia/campo sea la adecuada, el receptor registrará una señal (D.A. SKOOG, 1996).

2.12.3 VISCOSIDAD

La viscosidad es la propiedad de todo fluido (líquido o gas) que caracteriza su comportamiento de flujo. A escala microscópica, la mayor o menor viscosidad de un fluido es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto a otras, al estar relacionada la viscosidad con el rozamiento interno del fluido.

En el caso concreto de disoluciones poliméricas, la viscosidad es bastante elevada, ya que, debido al elevado tamaño de las partículas disueltas, éstas experimentan gran resistencia al movimiento. La viscosidad de un polímero en disolución depende de la naturaleza del polímero y del disolvente, de la distribución de pesos moleculares, de la concentración y de la temperatura.

La viscosidad de un fluido se puede relacionar con el tiempo de flujo, t requerida para que un volumen determinado de disolución pase a través de un capilar por efecto de la gravedad. Esta relación puede obtenerse a partir de la Ecuación de Hagen-Poiseuille.

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l}$$

Ecuación 1. Ecuación de Hagen-Poiseuille.

Donde u es el flujo volumétrico del fluido, ΔP es la diferencia de presión que mantiene el flujo, r es el radio del capilar, η es la viscosidad y l es la longitud del capilar.

Teniendo en cuenta que u también puede expresarse como $u = V/t$, donde V representa el volumen de fluido desplazado, y t el tiempo, es posible relacionar la viscosidad con el tiempo Ecuación 2.

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l}$$

Ecuación 2. Relación entre la viscosidad y el tiempo de flujo

En el caso de disoluciones, es frecuente medir la viscosidad por comparación de la viscosidad de la disolución con la del disolvente puro. Los parámetros resultantes son la viscosidad relativa (η_r) y la viscosidad específica (η_{sp}), definidas en la Ecuación 3 y la Ecuación 4, respectivamente.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Ecuación 3. Expresión de la viscosidad relativa

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Ecuación 4. Expresión de la viscosidad específica.

Donde η y η_0 son, respectivamente, las viscosidades de la disolución y del disolvente puro, t es el tiempo de paso de la disolución por un capilar y t_0 el tiempo de paso del disolvente puro por el mismo capilar.

Cuando se quiere tener en cuenta el efecto de la concentración (c) en la viscosidad, se pueden utilizar otros dos parámetros, conocidos como viscosidad inherente (η_{inh}) y viscosidad reducida (η_{red}), definidos en la Ecuación 5 y 6.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = \frac{\ln(t/t_0)}{c}$$

Ecuación 5. Expresión de la viscosidad inherente.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_r - 1}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} = \frac{t - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

Ecuación 6. Expresión de la viscosidad reducida.

De este modo, para calcular la viscosidad intrínseca de un polímero, se sigue la siguiente metodología:

Se mide el tiempo de caída, a través de un capilar, de un conjunto de disoluciones diluidas de distinta concentración y el tiempo de caída del disolvente puro.

Partiendo de los anteriores valores, se calcula la viscosidad relativa η_{rel} y la viscosidad específica η_{sp} , lo que permite obtener la viscosidad inherente η_{inh} y reducida η_{red} .

Se representan conjuntamente las viscosidades inherente y reducida frente a la concentración del polímero disuelto y se realizan las regresiones lineales correspondientes a los puntos obtenidos. La viscosidad intrínseca será el valor medio de las ordenadas en el origen de ambos ajustes.

Una vez conocida la viscosidad intrínseca del sistema polímero-disolvente, puede determinarse el peso molecular promedio viscoso del polímero mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = K \cdot (M_v)^\alpha$$

Ecuación 7. Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

Donde K y α son las denominadas constantes de Mark-Houwink y dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura. Su valor puede obtenerse en algunos casos a partir de la bibliografía disponible. Sin embargo, para un sistema polímero-disolvente nuevo, los parámetros K y α deben necesariamente calcularse de forma experimental.

Para obtener experimentalmente las constantes de Mark-Houwink se preparan muestras monodispersas de peso molecular conocido (patrones), determinándose posteriormente su viscosidad intrínseca. A continuación, mediante la representación doblemente logarítmica de la viscosidad intrínseca frente al peso molecular, se obtiene una recta de pendiente α y ordenada en el origen logaritmo de K.

En ausencia de patrones, se emplea la correlación existente para un polímero de naturaleza similar en el mismo solvente y temperatura. Sin embargo, al ignorarse las interacciones específicas del polímero en estudio, el valor que se obtiene es sólo orientativo.

Por este motivo, a efectos de comparación, se utiliza simplemente la viscosidad intrínseca como parámetro indicador del peso molecular.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 EQUIPOS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN

PUNTO DE FUSIÓN

El punto de fusión del monómero 4-alilcarbonato fenol fue registrados con un equipo SEV modelo PF-300, Temp. Máxima 300, 60 Hz, 127 VCA. Laboratorio de Termoquímica. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ESPECTROSCOPÍA FT-IR

Para las mediciones de la espectroscopía de IR del monómero, homopolímero y copolímero puros se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer Instruments "Spectrum Varian"-ATR con celda de diamante, en una longitud de onda de 4000 a 600cm⁻¹. Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

ESPECTROSCOPÍA DE RMN ¹H, RMN ¹³C

Todos los espectros de RMN ¹H y RMN ¹³C se registraron en un espectrómetro NMR Mercury-300BB de 500 MHz. En cada análisis fueron pesados aproximadamente 20 mg de muestra y se utilizó un disolvente deuterado, cloroformo-d. ICUAP. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

BOMBA DE VACÍO

Se usó una bomba de vacío, marca EDWARDS modelo E2M0.7 (3.9x10⁻² Torr).

PARRILLA DE CALENTAMIENTO

Parrilla de calentamiento de 115 volts, 50/60Hz marca IKA® acoplado a un termómetro electrónico de contacto TC 1 marca IKA® con una exactitud de medición de temperatura de ± 0.3 °C.

BALANZA EXPLORER® DE OHAUS

Se usó una balanza Explorer marca Ohaus con una sensibilidad de 0.1 mg para pesar las muestras requeridas para su respectiva polimerización.

ESTUFA DE VACÍO

La estufa de vacío CORNELIUS, OR 97113 MODEL NO. 1410 SHEL LAB se utiliza para secar las muestras obtenidas de las polimerizaciones.

VISCOSIMETRO

Se utilizó un viscosímetro de Ubbelohde para medir la viscosidad de los copolímeros obtenidos.

GPC

Análisis realizado a temperatura ambiente. Intervalo de pesos moleculares de PS: de 2170 a 199700 g/mol. Columnas: 2 columnas PLgel 5 μ Mixed C, concentración inicial: 1 mg/mL, volumen de inyección: 100 μ L, equipo GPC Waters Alliance 2695, detector de índice de refracción Waters 2414. Los experimentos los hizo la MC Silvia Torres Rincón

ANGULO DE CONTACTO

Laboratorio del Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Ecocampus BUAP. Experimentos realizados por el Dr. César Márquez Beltrán y M. C. Jesús Iván Peña Flores.

TERMOSTATO

LAUDA E200, 1.35 kW, 115 V, 60Hz.

3.2 METODOLOGÍA

Se llevó a cabo la síntesis del monómero 4-alilcarbonato fenol como se muestra en la Figura 35.

3.2.1 REACCIÓN GENERAL PARA OBTENER EL MONÓMERO 4-ALÍLCARBONATO FENOL

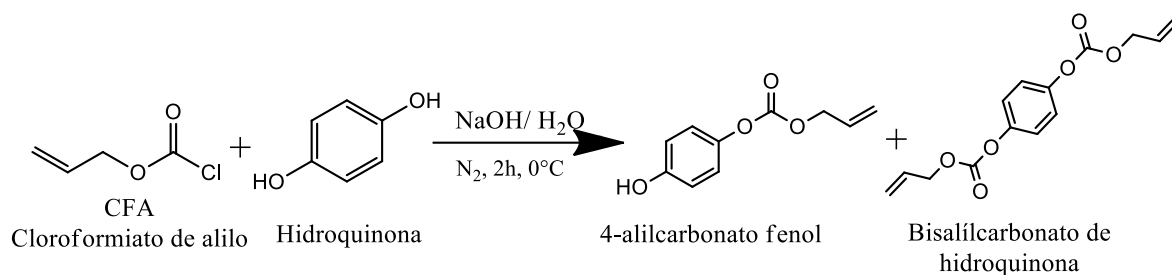


Figura 35. Síntesis de monómero 4-alilcarbonato fenol.

3.2.2 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO

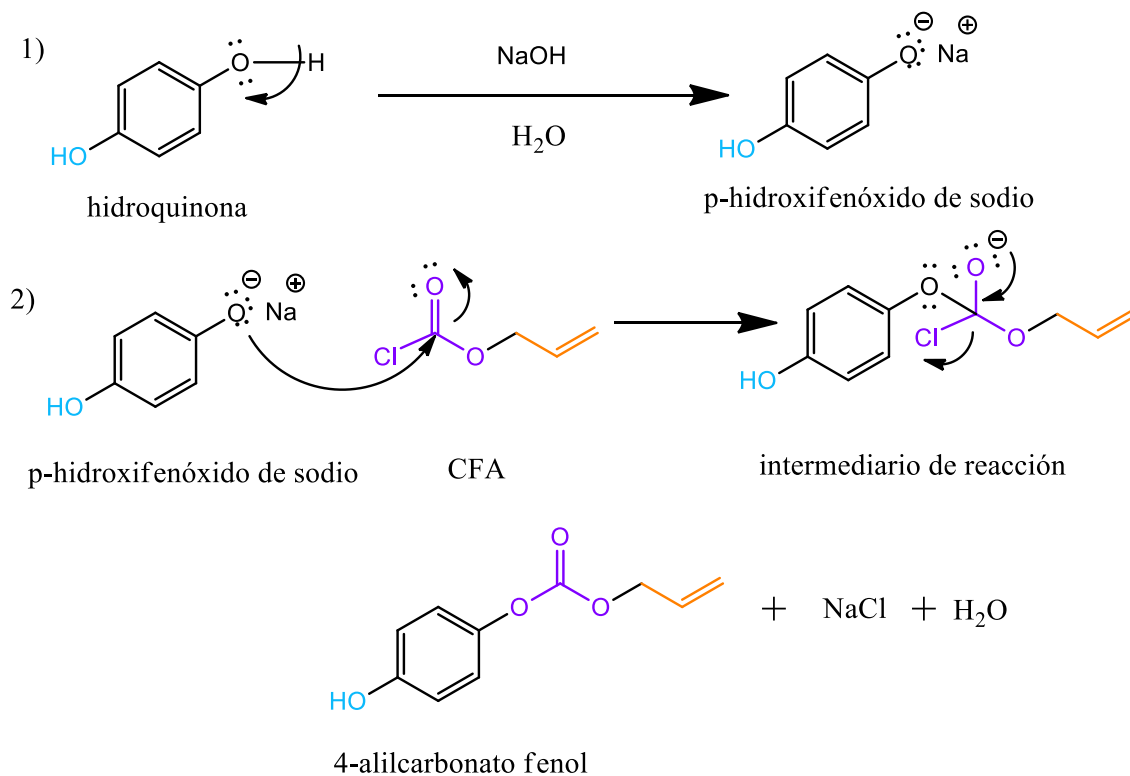


Figura 36. Mecanismo de reacción para obtener el monómero 4-alilcarbonato fenol.

El mecanismo de la figura 36 muestra la obtención del monómero 4-alilcarbonato fenol, de manera similar se obtiene el bisalilcarbonato de hidroquinona cuando se sustituye el grupo hidroxilo (OH) por el CFA.

3.2.3 PROCEDIMIENTO

En un matraz de reacción de bola con tres bocas 24/40 de 250 ml de capacidad y un embudo de adición de 250 ml con salida 24/40 montado al matraz en presencia de atmósfera de N_2 y previamente desgasificado. Se vertió 10 g de hidroquinona y 1.816 g de NaOH triturado (tabla 1), los cuales, se disolverán en 160 ml de agua con agitación por 15 minutos. Posteriormente se montó un baño de hielo y se le adiciono por goteo lento CFA del embudo de adición (figura 39). La reacción transcurre por un lapso de dos horas, según la literatura, (FLORES-AHUACTZIN, 2005). Se realizaron 2 síntesis con las mismas condiciones de la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos necesarios para la síntesis del monómero 4-alilcarbonato fenol.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Equivalente	mol	Peso (g)	Densidad	Volumen (ml)
Hidroquinona	110.11	1	0.0908	10		
CFA	120.53	0.5	0.0454	5.47	1.134	4.83
NaOH	40	0.5	0.0454	1.82		
Agua	18					160

La Hidroquinona ($C_6H_6O_2$) y el hidróxido de sodio (NaOH) son compuestos sólidos blancos.

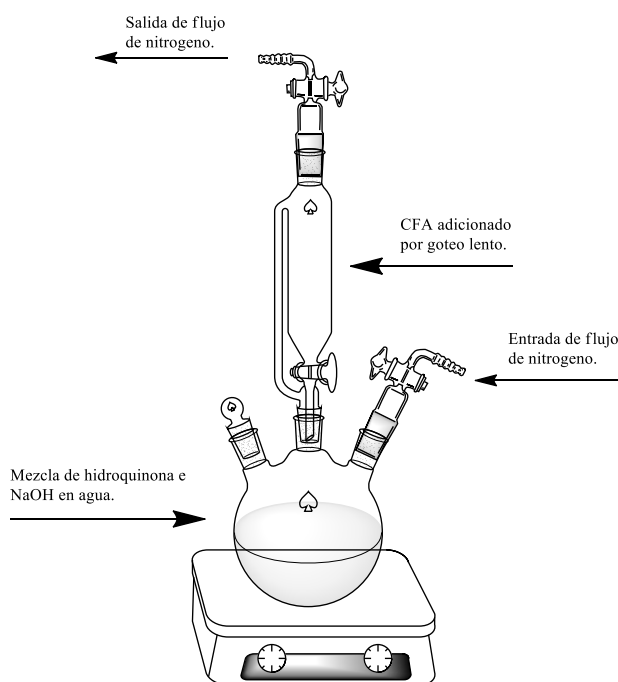


Figura 37. Equipo de reacción empleado en la síntesis del 4-ACPH.

Al finalizar el tiempo de reacción, se decantó el agua y se recuperó el sólido por filtración con vacío en la síntesis 1. En la segunda síntesis se filtró a presión atmosférica. Luego se procedió a secarlo en estufa a 40°C por 24 h.



Figura 38. Filtración al vacío del monómero 4-ACPH.

Se obtuvo un compuesto seco, el cual se pesó para poder calcular el rendimiento crudo de la reacción.



Figura 39. (izq.) cromatografía en placa fina, (der) en columna.

Luego se realizó cromatografía en placa fina, probando diferentes disolventes para identificar en cual eluye mejor (separación de manchas). Posteriormente, se empaco una columna cromatográfica con sílice para purificar el monómero 4-alilcarbonato fenol. El eluyente seleccionado fue CH_2Cl_2 .

Se determinó el peso del 4-alilcarbonato fenol ya purificado (pág. 46).

3.2.4 POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO

La reacción general para obtener el poliestireno (Figura 40), para estudiar el efecto de la concentración de iniciador en la polimerización del PS como referencia en la copolimerización realizada, se empleó dos tipos de iniciadores; el BPO y T22.

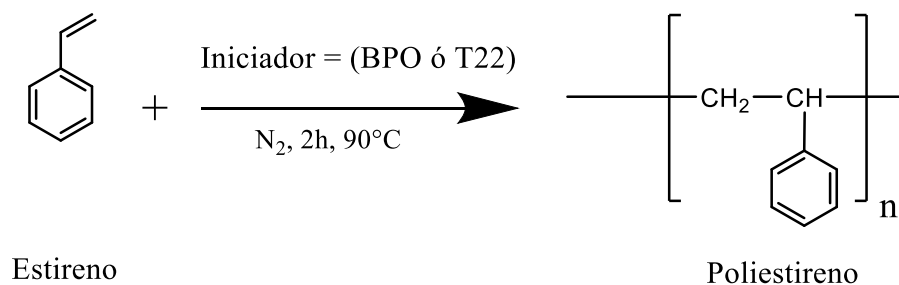


Figura 40. Síntesis de poliestireno.

La polimerización del estireno se lleva a cabo de la siguiente manera:

Tabla 2. Cantidades y condiciones de reacción para obtener poliestireno.

Reacción	Estireno (mL)	BPO (g) 4%	T22 (mL)	T(°C)	t (h)
PS2BPO	3.33	0.12	---	90	2
PS3BPO	3.33	0.12	---	90	3.5
PS5BPO	3.33	0.12	---	90	5.5
PS2T22	3.33	---	0.264	120	2

PSXY. PS= Poliestireno, X= t(h), Y= BPO/T22.

Se monta un matraz de bola de 25 mL, el sistema se desgasifica empleando una bomba de vacío. Luego se crea una atmósfera inerte de argón. Manteniendo la atmósfera, se agrega al matraz el peróxido de benzoílo y posteriormente el estireno, se inicia la agitación a 90 °C.



Figura 41. Matraz donde se observa la formación de poliestireno.

Para la purificación del poliestireno, se disuelve en diclorometano y se precipita en metanol, una vez teniendo el precipitado blanco (poliestireno), se decanta el metanol y el poliestireno se filtra en un papel filtro. Luego se lleva a secar a la estufa de vacío a 50°C por 22 horas. El Poliestireno una vez precipitado, se purifico 2 veces más con el mismo procedimiento usado.



Figura 42. Poliestireno solido seco.

3.2.5 SÍNTESIS DEL COPOLIMERO 4-ACPH / S EN DIOXANO A P_{atm}

Para la obtención del copolímero 4-ACPH/S se llevó a cabo como lo muestra la siguiente reacción:

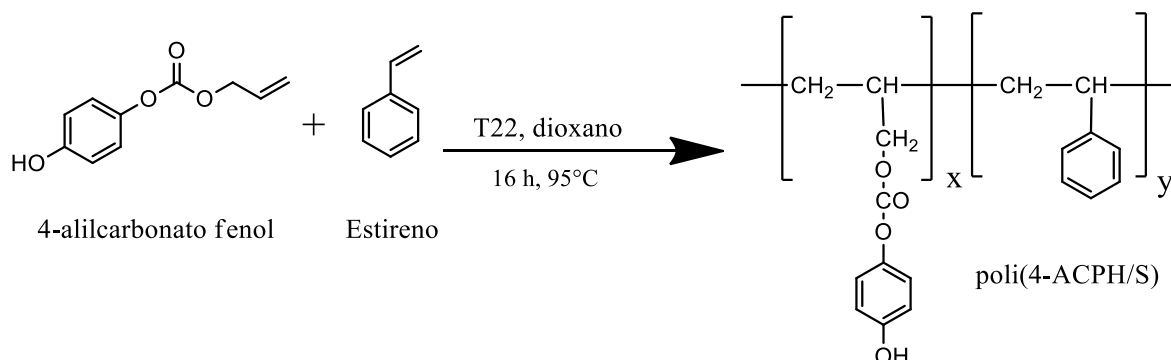


Figura 43. Copolimerización del 4-álilcarbonato fenol con estireno.

Se sintetizo el copolímero 4-ACPH /S en diferentes composiciones (tabla 3), empleando T22 como iniciador, en dioxano destilado a 95°C, con agitación constante.

Tabla 3. Reactivos empleados para formar copolímeros de 4-ACPH con estireno y T22, a 95 °C, P_{atm} .

No.	COPOLÍMERO 4-ACPH/S						
	Composición en peso	4-ACPH (g)	4-ACPH (mol)	S (g)	S (mol)	Dioxano (ml)	T22 (g) 4%
1	80/20	1.3277	0.0068	0.1772	0.0017	0.364	0.12
2	50/50	0.9764	0.0050	0.5235	0.0050	0.364	0.12
3	20/80	0.4703	0.0024	1.022	0.0098	0.364	0.12

3.2.5.1 PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN DEL 4-ACPH/S EN DIOXANO A P_{atm}

La copolimerización se llevó a cabo en viales siguiendo las composiciones presentadas en la tabla anterior, a presión atmosférica.

Los viales se colocaron en un baño de aceite manteniendo una temperatura constante de 95 °C.



Figura 44. Copolímeros en baño de aceite.

La reacción se llevó a cabo en un tiempo de 3 horas, ya finalizada la reacción de copolimerización se sacaron los viales y se procedió a purificar.



Figura 45. Copolímeros en crudo.

3.2.5.2 PURIFICACIÓN DEL COPOLIMERO 4-ACPH/S.

Los viales se lavaron con hexano para remover el aceite y así evitar alguna contaminación a las muestras de copolímeros obtenidos.

Se deja enfriar el vial, posteriormente el medio de reacción (viscoso) se pasa a un vaso de precipitado para disolverlo en CH_2Cl_2 y luego precipitarlo en hexano. Se decanta el hexano se recupera el sólido por filtración. Esta purificación se repitió 2 veces más.

Posteriormente se lleva a secar a una estufa a 35 °C por 22 h.

3.2.5.3 VISCOSIDAD

En la práctica, para medir el tiempo de caída de la solución polimérica, se requieren tres elementos: un cronómetro, un tubo capilar y un baño a temperatura constante con la ayuda de un termostato donde se sumerge el viscosímetro de Ubbelohde a 25 °C.

Se llevó a cabo la medición de la viscosidad de las muestras que aparecen en la tabla, se preparó un baño a 25 °C donde se colocó el viscosímetro de Ubbelohde que contenía la solución de los copolímeros a medir. Para la medición se utilizó como solvente THF puro y posteriormente se realizó el experimento, con un cronometro se midió el tiempo que tarda la solución en fluir entre las marcas del viscosímetro de Ubbelohde.

Tabla 4. muestras de poliestireno y

Copolímeros para determinar viscosidad.

No.	Muestra
1	50-50 4-ACPH-S
2	20-80 4-ACPH-S
3	PS2T22
4	PS2BPO
5	80-20 4-ACPH-S*

*Copolímero insoluble



Figura 46. Viscosímetro de Ubbelohde en un baño a 25° C.

Capítulo 4

Caracterización y discusión de resultados

4.1 CARACTERIZACIÓN DE 4-ALÍLCARBONATO FENOL

En la síntesis del monómero 4-alílcarbonato fenol (pág. 38), la mezcla de la hidroquinona y el agua viro a color ámbar. En el matraz de reacción se observa la formación de pequeñas partículas suspendidas color blanco con gris, cuando es adicionado el CFA. En general esta síntesis sigue el comportamiento ya descrito por (FLORES-AHUACTZIN, 2005), lo cual indica la reproducibilidad de esta síntesis.



Figura 47. Reactor de síntesis del monómero 4-ACPH.

Al final, se obtuvo el sólido cristalino seco. Este se pesó para poder calcular el rendimiento de la reacción; obteniéndose los siguientes resultados Tabla 5.

Tabla 5. Rendimiento del 4-alílcarbonato fenol sin purificar.

No. Síntesis	Gramos teoricos (100% Rd.)	Rendimeinto experimental % (crudo de reacción)	Gramos obtenidos (crudo de reacción)	Tiempo de la reacción
1	8.82	43.54	3.84	2
2	8.82	80.97	7.14	2.5

Rd: Rendimiento de la reacción si solo se formara un solo producto, el 4-alílcarbonato fenol (pág. 37).

Se hicieron pruebas de solubilidad (a T=ambiente y T=40 °C) para determinar en qué disolventes es soluble, obteniéndose los siguientes resultados Tabla 6.

Tabla 6. Distintas solubilidades de 4-alilcarbonato fenol crudo lavado y secado.

Disolvente	metanol	etanol	agua	Diclorometano	acetona	acetato	hexano	eter etílico
Temperatura ambiente (20 - 25 °C)	S	S	I	S	S	S	I	S
Calentado a 40 °C	S	S	I	S	S	S	I	S

S= Soluble I= Insoluble

PURIFICACIÓN POR CROMATOGRAFIA

Se probó diferentes disolventes para identificar al mejor eluyente para la separación de manchas de cada compuesto presente en el medio de reacción. El mejor disolvente de elución fue el diclorometano.



Figura 48. Crudo de reacción del monómero.

Ya purificado, por cromatografía en columna el compuesto puro tiene un aspecto de sólido cristalino blanco. Se determinó el peso del monómero 4-alilcarbonato fenol ya purificado; obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 7. Rendimiento (Rd) del 4-alilcarbonato fenol puro.

No. Síntesis	Gramos teóricos (100% Rd.)	Rendimiento experimental % (purificado)	Gramos obtenidos (puro)
1	8.82	28.37	2.50
2	8.82	37.39	3.30

Calculado como si fuera el único producto de la síntesis (pág. 38).

El 4-alílcarbonato fenol, ya puro, presenta las siguientes solubilidades:

Tabla 8. Solubilidades en distintos disolventes del 4-alílcarbonato fenol puro.

Disolvente	metanol	etanol	agua	Diclorom etano	acetona	acetato	hexano	eter etilico
Temperatura ambiente 25 °C	S	S	I	S	S	S	I	S

S= Soluble I= Insoluble

Se determinó el punto de fusión del monómero 4-alílcarbonato fenol purificado, 74 - 75 °C, intervalo al cual funde; por los valores obtenidos, se puede considerar que el 4-alílcarbonato fenol esta puro.



Figura 49. 4-ACPH puro.

4.1.1 ANÁLISIS IR DEL MONÓMERO 4-ACPH

Se determinó el espectro de IR del 4-alilcarbonato fenol, teniendo el siguiente resultado:

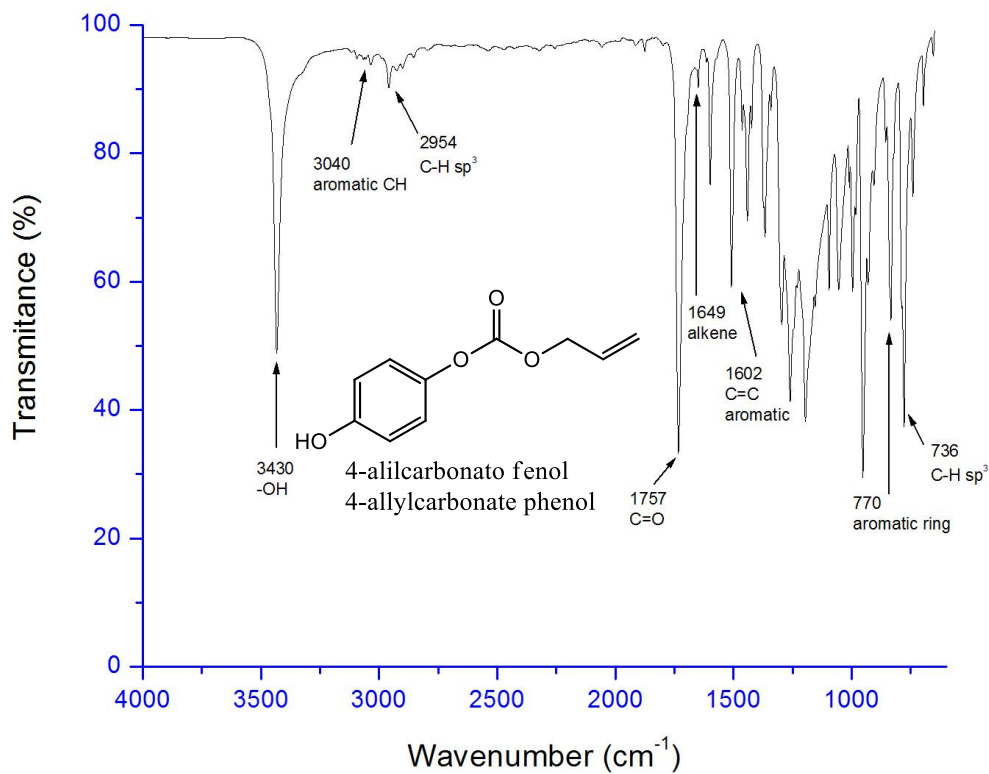


Figura 50. Espectro de IR de 4-alilcarbonato fenol.

Figura 50, el espectro de IR, frecuencias de absorción de las unidades estructurales características de 4-alilcarbonato fenol; 3430 cm^{-1} , (-OH); 3040 cm^{-1} , (CH, aromático); 2954 cm^{-1} , (C-H, sp^3); 1757 cm^{-1} , (C=O); 1649 cm^{-1} , (C=C, alqueno); 1602 cm^{-1} , (C=C, aromático); 770 cm^{-1} , (anillo aromático); 736 cm^{-1} , (C-H, sp^3).

4.1.2 ANÁLISIS DE RMN ^1H DEL MONÓMERO 4-ACPH

La figura 51 muestra el espectro RMN ^1H del compuesto 4-ACPH y las señales correspondientes a cada hidrogeno en la molécula 4-ACPH.

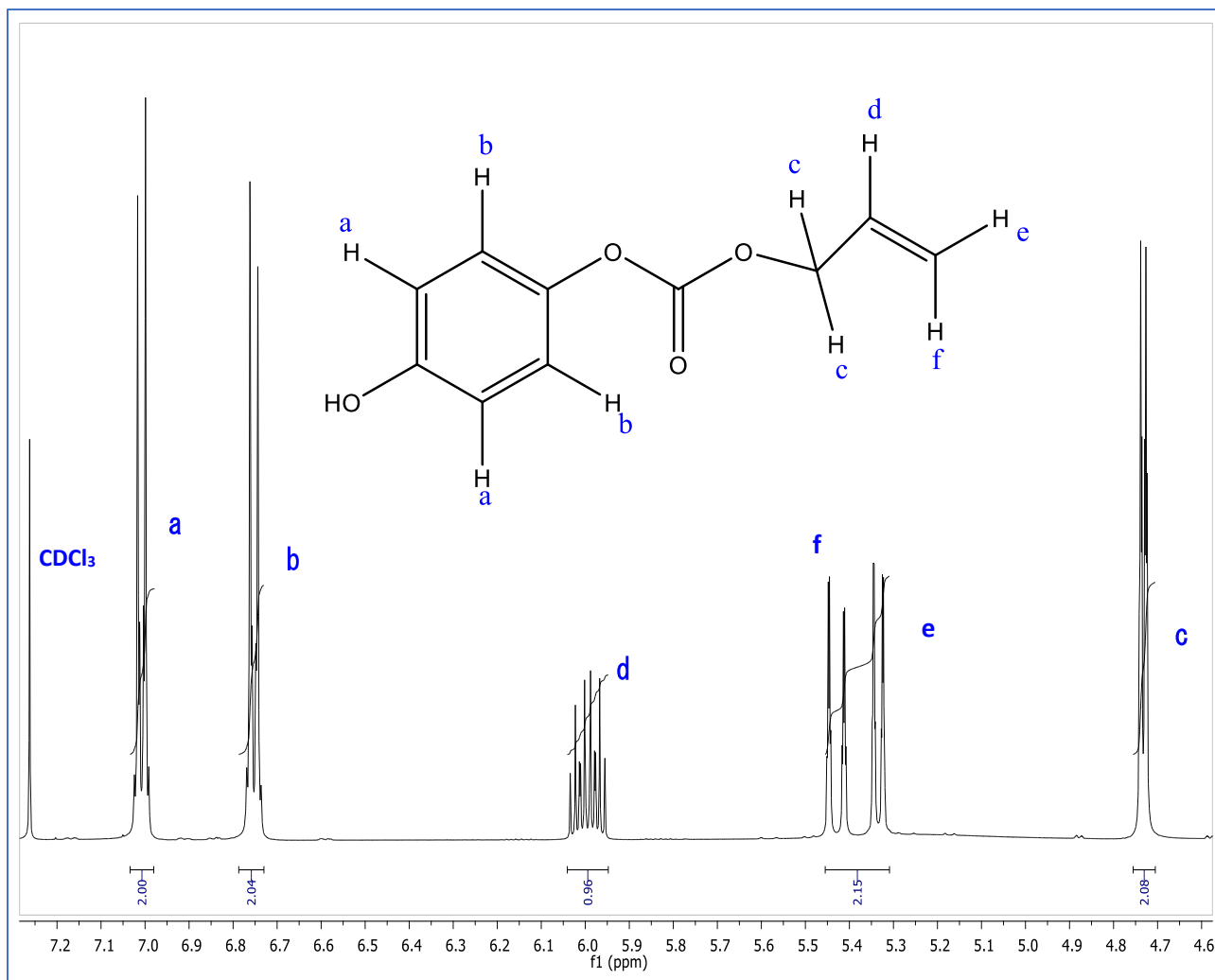


Figura 51. Espectro de RMN ^1H del 4-alílcarbonato fenol en CDCl_3 a 500 MHz.

Tabla 9. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H del 4-alílcarbonato fenol.

Protón	Integración (cm)	# H	δ (ppm)	multiplicidad
a	2.00	2	7.02	doblete
b	2.04	2	6.75	doblete
c	2.08	2	4.73	doblete
d	0.96	1	6.00	multiplete
e	1.15	1	5.33	doblete
f	1.18	1	5.43	doblete

4.1.3 ANÁLISIS DE RMN ^{13}C DEL MONÓMERO 4-ACPH

La figura 52, muestra el espectro RMN ^{13}C del compuesto 4-ACPH. El espectro presenta 8 señales, correspondientes a los diferentes tipos de carbono presentes en la molécula, las cuales están asignadas de la siguiente manera.

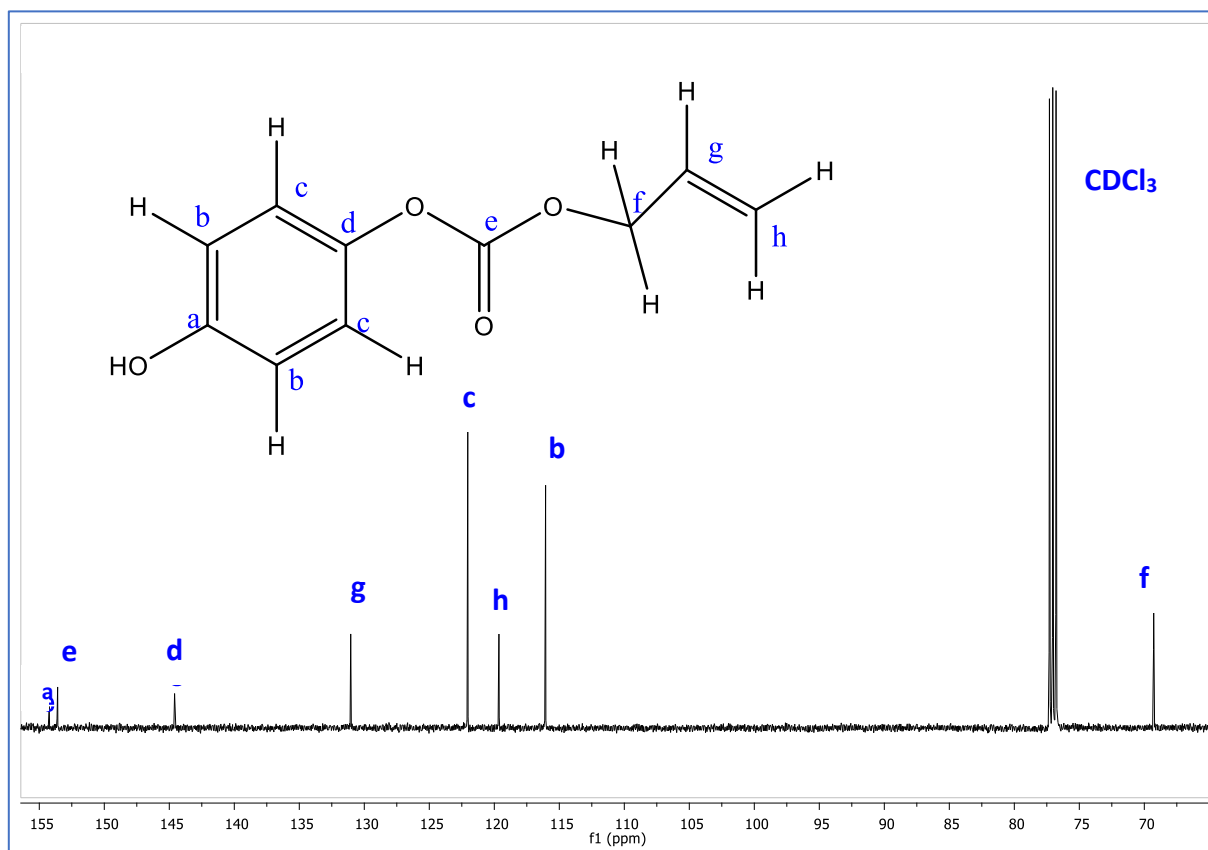


Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C del 4- alílcarbonato fenol en CDCl_3 , 500 MHz

Tabla 10. Asignación de las señales del espectro de RMN ^{13}C del 4-ACPH.

# C	a	b	c	d	e	f	g	h
δ (ppm)	154.8	116.3	122.0	144.3	154.2	68.8	132.1	119.8

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIESTIRENO

Se realizaron diferentes síntesis para producir poliestireno (Tabla 2, pág. 40), empleando diferentes tipos de iniciadores (BPO, T22).

4.2.1 ANÁLISIS IR DEL POLIESTIRENO

Como ejemplo en la siguiente figura se muestra el espectro de IR del poliestireno PS2BPO.

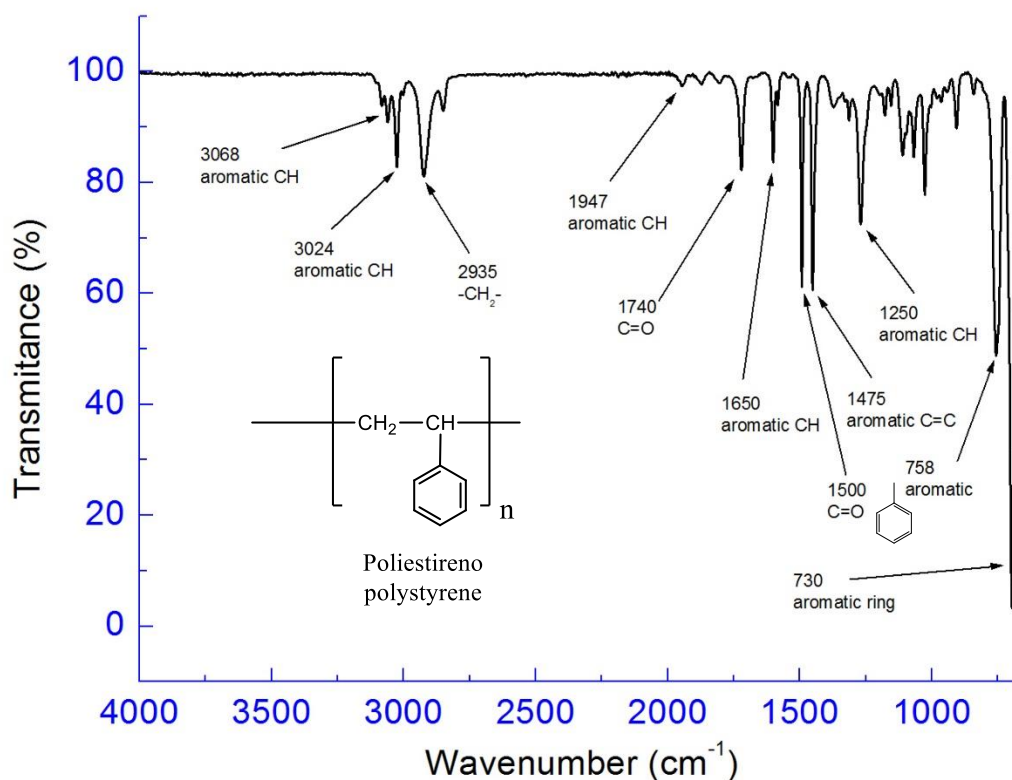


Figura 53. Espectro de IR del poliestireno PS2BPO, 90°C.

Figura 53, espectro de IR, frecuencias de absorción de las unidades estructurales características de poliestireno; 3068 cm⁻¹, (C-H, aromático); 3024 cm⁻¹, (C-H, aromático); 2935 cm⁻¹, (-CH₂-); 1947 cm⁻¹, (C-H, aromático); 1740 cm⁻¹, (C=O); 1650 cm⁻¹, (aromático C-

H) ; 1500 cm^{-1} , (C=O); 1475 cm^{-1} , (C=C, aromático); 1250 cm^{-1} , (C-H, aromático); 730 cm^{-1} , (anillo aromático).

4.2.2 ANÁLISIS DE RMN ^1H DEL POLIESTIRENO

La figura 54 muestra el espectro RMN ^1H del poliestireno y las señales correspondientes a cada hidrogeno en él PS2BPO a 90°C .

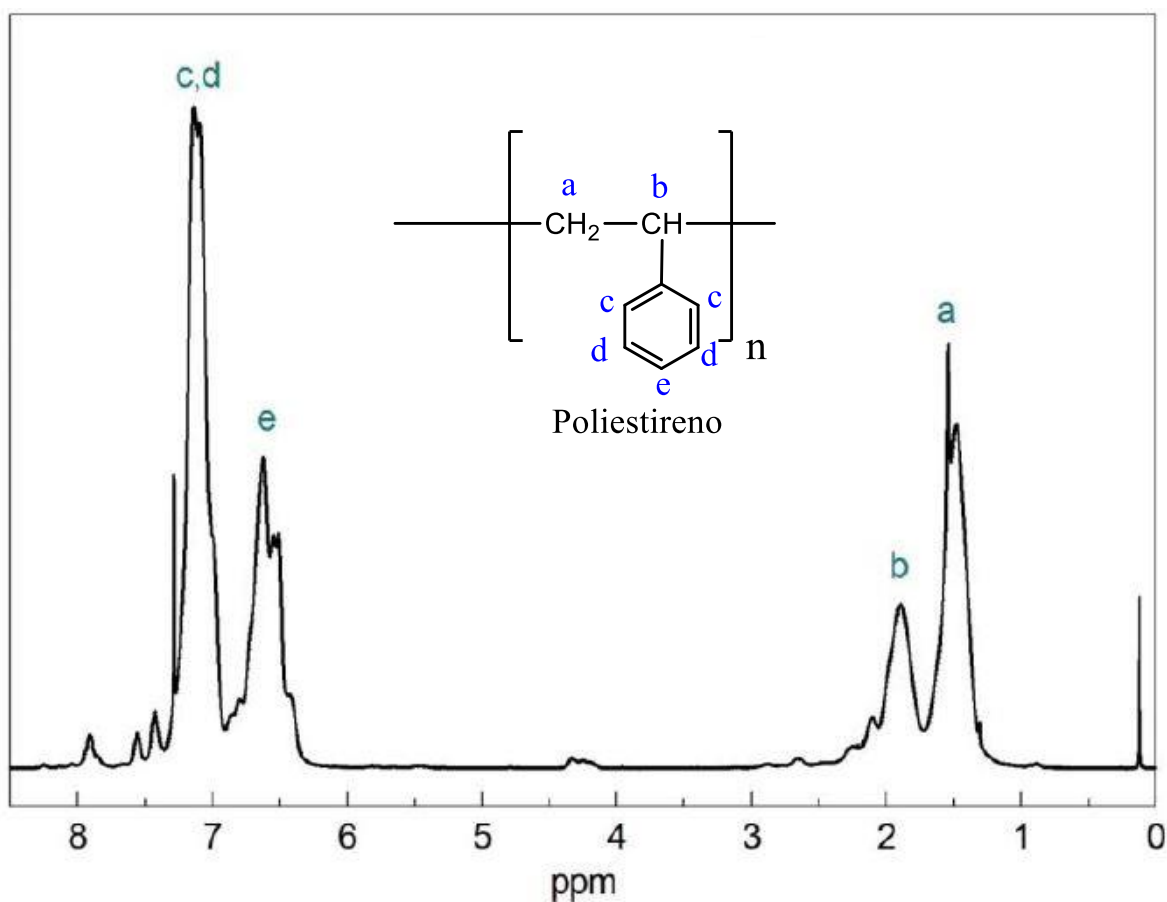


Figura 54. Espectro de RMN ^1H de PS2BPO 90°C en CDCl_3 a 400 MHz.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO 4-ACPH / ESTIRENO A 95°C, P_{atm} , T22 EN DIOXANO

4.3.1 ANÁLISIS IR DEL COPOLÍMERO 4-ACPH / S EN DIOXANO

Se registro el espectro de IR del copolímero cuya alimentación de 4-ACPH Y S fue 50% 4-ACPH, 50% S composiciones, teniendo los siguientes resultados:

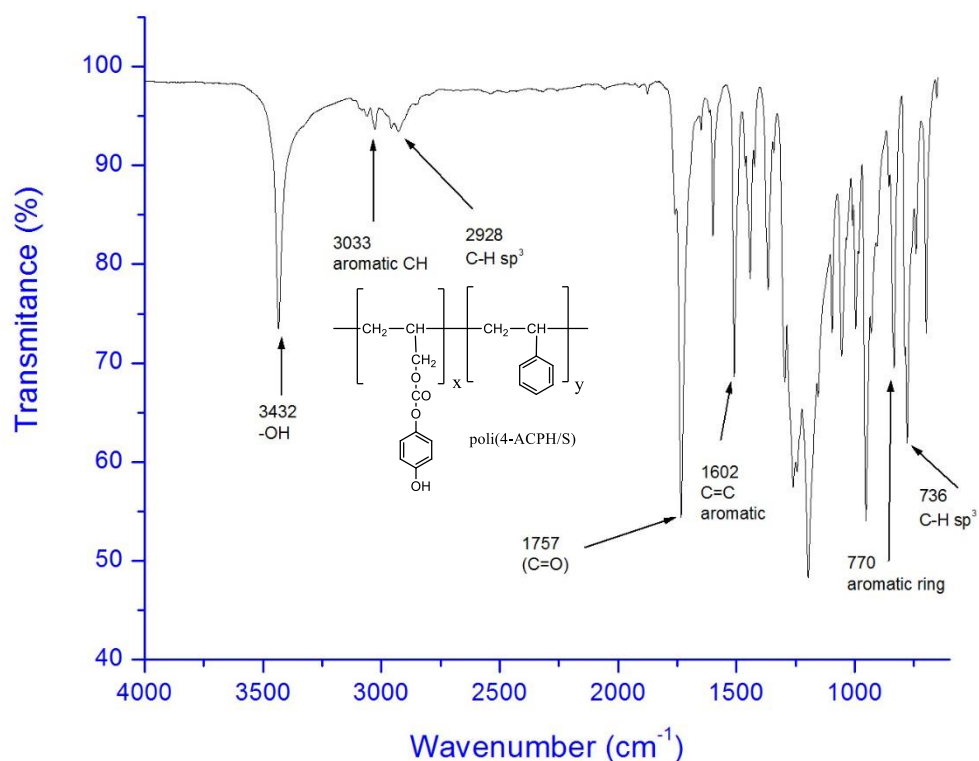


Figura 55. Espectro de IR del copolímero 50-50 4-ACPH/S, 95°C, P_{atm} , T22 en dioxano.

Figura 55, el espectro de IR, frecuencias de absorción de las unidades estructurales características del copolímero 4-alilcarbonato fenol/S; 3432 cm^{-1} , (-OH); 3033 cm^{-1} , (CH, aromático); 2928 cm^{-1} , (C-H, sp^3); 1757 cm^{-1} , (C=O); 1602 cm^{-1} , (C=C, aromático); 770 cm^{-1} , (aromatic ring); 736 cm^{-1} , (C-H, sp^3).

4.3.2 ANÁLISIS DE RMN ^1H DEL COPOLÍMERO 4-ACPH / ESTIRENO

La figura 56 muestra el espectro RMN ^1H del copolímero 50-50 4-ACPH-S en T22, a 95°C y P_{atm} en dioxano.

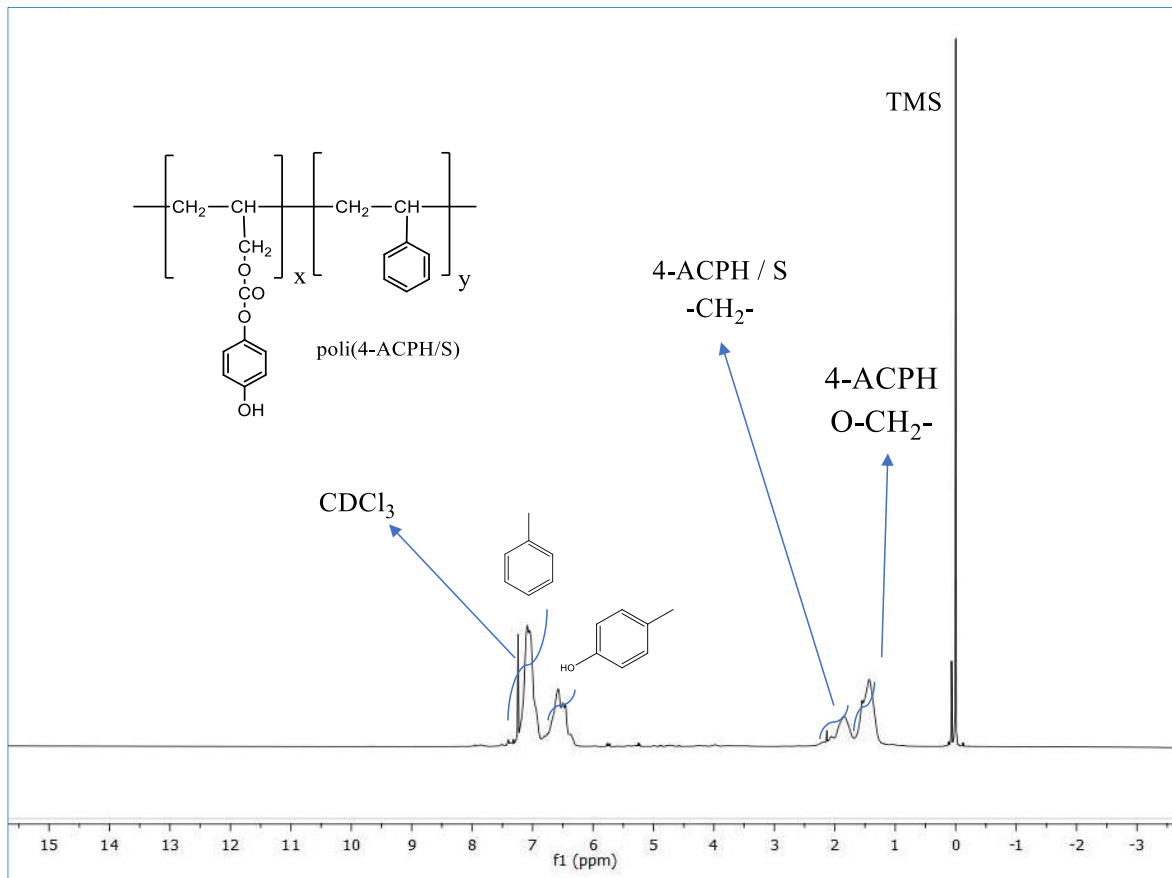


Figura 56. Espectro de RMN ^1H del copolímero 50-50 4-ACPH/S en T22, a 95°C y P_{atm} en dioxano en CDCl_3 , 500 MHz.

A continuación, se muestra otro espectro de RMN del copolímero 20-80 4-ACPH-S, presenta las señales del copolímero, así como señales de los monómeros utilizados en la polimerización.

Esto indica que no se realizó una conversión completa de los monómeros al copolímero, y que requiere de más purificación.

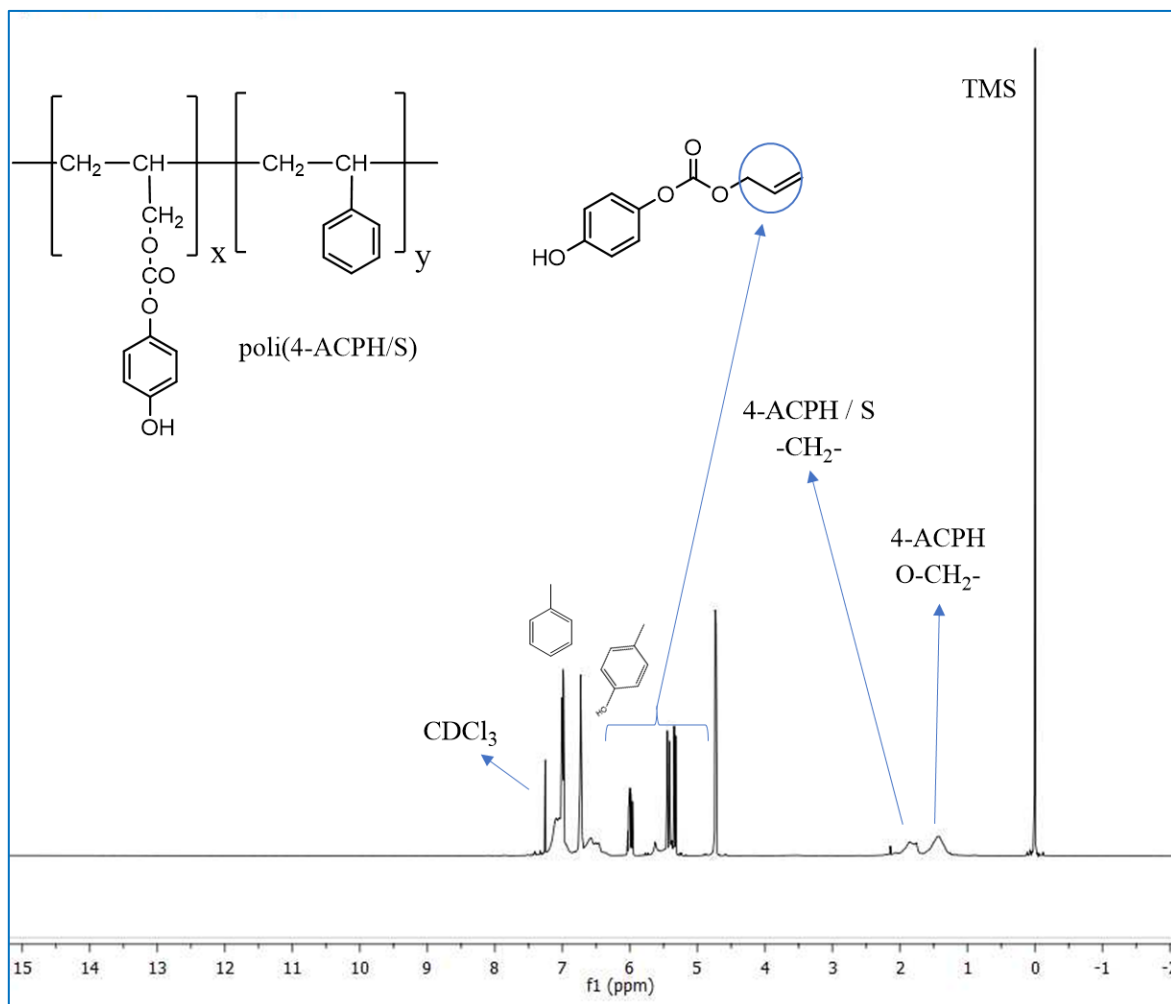


Figura 57. Espectro de RMN ^1H del copolímero 20-80 4-ACPH/S en T22, a 95°C , P_{atm} , en dioxano en CDCl_3 , 500 MHz.

4.3.3 VISCOSIDAD

Se realizó la medición de viscosidad de los copolímeros ya mencionados en la parte experimental, obteniendo los siguientes resultados.

En la tabla 11 se observa que en la composición 50-50 4ACPH-S presenta una mayor viscosidad de 0.1308 con respecto a la composición 20-80 4ACPH-S con una viscosidad de 0.1139. Conforme se diluían las muestras, su viscosidad disminuía. Con respecto al poliestireno se obtuvo una viscosidad de 0.1046 utilizando como iniciador T22 y cuando se usó BPO dio como resultado una viscosidad de 0.0733 con esto se llega a la conclusión que es más conveniente utilizar T22 como iniciador en la polimerización del poliestireno.

Los pesos obtenidos muestran que el copolímero con mayor cantidad de estireno presenta menor peso molecular con respecto al 50-50 S-4ACPH. En el caso del poliestireno se obtuvo un mayor peso molecular cuando se empleó como iniciador el T22.

Tabla 11. Viscosidad de copolímeros 4-ACPH/S y poliestireno, a 25 °C en THF.

Polímero	c,g/dL	t _{prom} (s)	η_r	η_{sp}	η_{red}	η_{inh}
50-50 S-4ACPH	1.000	83.5	1.497	0.497	0.497	0.403
	0.800	75.5	1.354	0.354	0.442	0.378
	0.667	72.3	1.296	0.296	0.370	0.389
80-20 S-4ACPH	1.000	70.4	1.263	0.263	0.263	0.233
	0.800	66.4	1.190	0.190	0.238	0.292
	0.667	63.7	1.141	0.141	0.212	0.198
PS2 T22	1.000	76.6	1.374	0.374	0.374	0.317
	0.800	71.0	1.273	0.273	0.342	0.302
	0.667	66.1	1.185	0.185	0.278	0.255
PS2 BPO	1.000	78.9	1.413	0.413	0.413	0.346
	0.800	73.5	1.317	0.317	0.517	0.345
	0.667	66.5	1.191	0.191	0.287	0.263

Tiempo calculado en 5 mediciones por muestra, t_{prom} = tiempo promedio. Tiempo del THF puro (blanco), t_{prom} = 55.8 s.

Tabla 12. Diferentes muestras de la viscosidad intrínseca y sus respectivos pesos moleculares.

No.	Muestra	$[\eta]$	M (g/mol)
1	50-50 4ACPH-S	0.1308	17445
2	20-80 4ACPH-S	0.1139	14414
3	PS2 T22	0.1046	12816
4	PS2 BPO	0.0733	7848
5	PS3 BPO*	---	8213
6	PS5 BPO	---	---

*PS3 Por GPC (LAB. CENTRAL DE INSTRUMENTACION ANALITICA).

Para el cálculo de los pesos moleculares se utilizaron las siguientes constantes: K=0.00011 (dL/g) y $\alpha=0.725$ en THF, obtenidos de la literatura (IMMERGUT, 1989).

Para la obtención de la viscosidad intrínseca se graficó la viscosidad reducida vs distintas concentraciones del polímero, tal y como se muestran en las gráficas siguientes:

GRÁFICOS PARA OBTENER LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA

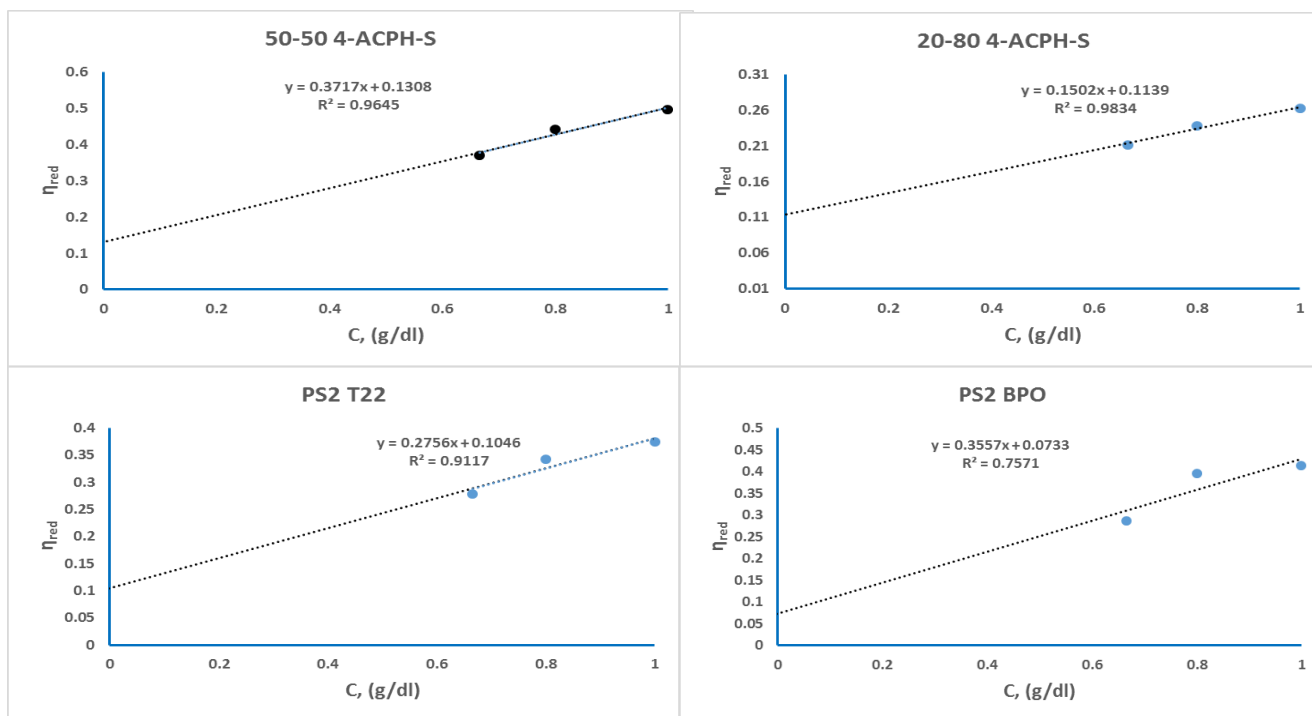


Figura 58. Gráficos donde se determinó la viscosidad intrínseca.

A continuación, se muestra una tabla con los rendimientos experimentales calculados de los copolímeros y polímeros sintetizados en el laboratorio.

Tabla 13. Rendimientos experimentales de los polímeros sintetizados.

No.	Polimero	Rendimiento Experimental %
1	50-50 4ACPH-S	63.60
2	20-80 4ACPH-S	66.60
3	PS2 T22	71.93
4	PS2 BPO	39.66
5	PS3 BPO	42.62
6	PS5 BPO	43.33

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL SEGUNDO PRODUCTO DE REACCIÓN, BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA

4.4.1 ANÁLISIS IR DE “BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA”

Se determinó el espectro de IR del bisalílcarnonato de hidroquinona (BACH), teniendo los siguientes resultados:

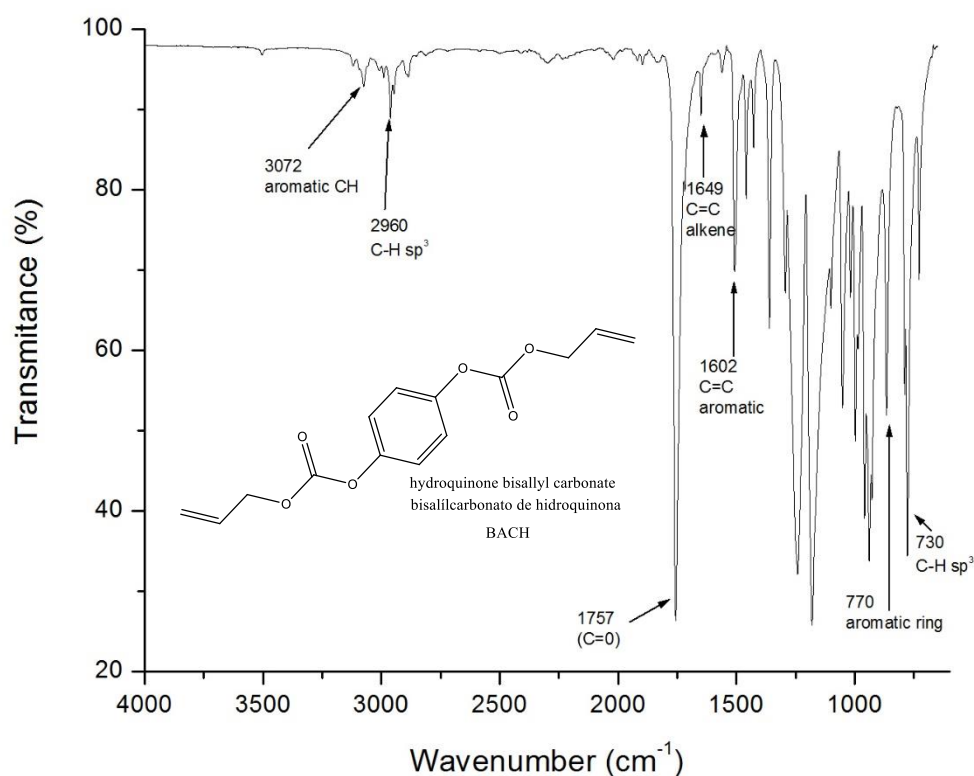


Figura 59. Espectro de IR del bisalílcarnonato de hidroquinona.

La figura 59, muestra el espectro de IR del monómero bisalílcarnonato de hidroquinona: 3072 cm^{-1} (C-H, aromático); 2960 cm^{-1} (C-H sp^3); 1757-1737 cm^{-1} (C=O); 1649 cm^{-1} (C=C, alqueno); 1602 cm^{-1} (C=C, aromático); 770 cm^{-1} (anillo aromático); 730 cm^{-1} (C-H sp^3).

4.4.2 ANÁLISIS DE RMN ^1H DE “BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA”

La figura 60 muestra el espectro RMN ^1H del monómero bisalílcarnonato de hidroquinona y las señales correspondientes a cada hidrógeno en la molécula.

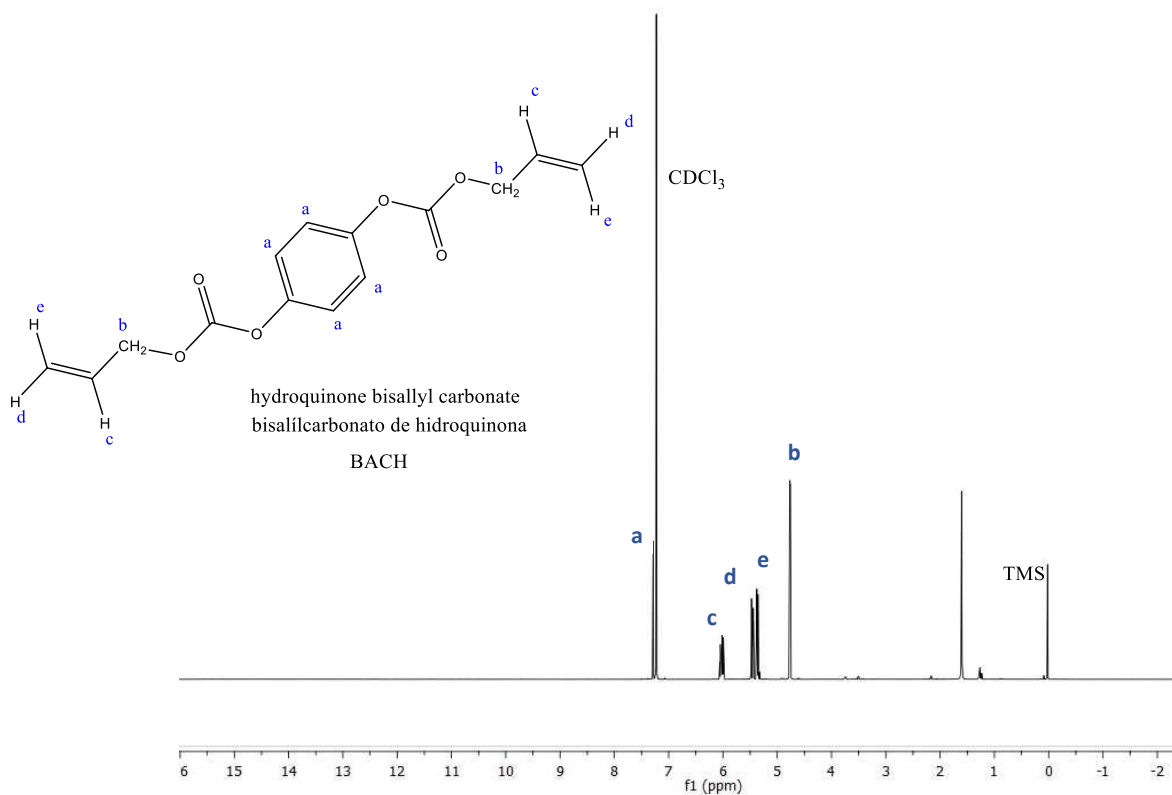


Figura 60. Espectro de RMN ^1H de bisalílcarnonato de hidroquinona en CDCl_3 a 500 MHz.

Las señales características RMN ^1H 500 MHz, (CDCl_3): 7.18 ppm (a, H aromático, 4H); 4.77 ppm (b, $-\text{CH}_2-$, 4H); 6.05 ppm (c, $=\text{CH}-$, 2H); 5.32 ppm (d, $\text{CH}_2=$, 2H); 5.31 ppm (e, $\text{CH}_2=$, 2H).

4.4.3 ANÁLISIS DE RMN ^{13}C DE “BISALÍLCARNONATO DE HIDROQUINONA”

La figura 61 muestra el espectro RMN ^{13}C del compuesto bisalílcarnonato de hidroquinona. El espectro presenta señales, correspondientes a los diferentes tipos de carbono presentes en la molécula, las cuales están asignadas de la siguiente manera.

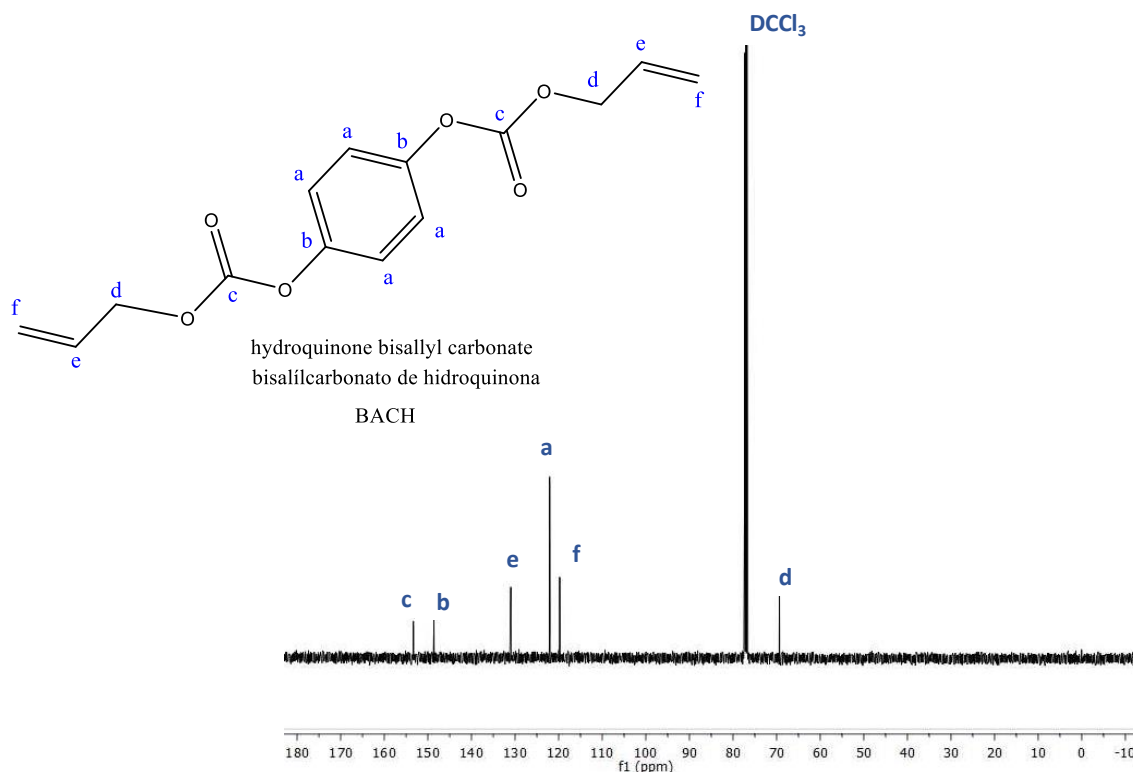


Figura 61. Espectro de RMN ^{13}C de bisalílcarnonato de hidroquinona en CDCl_3 a 500 MHz.

Las señales características RMN ^{13}C 500 MHz, (CDCl_3): 118.2 ppm ($\text{CH}_2=$); 132.1 ppm ($=\text{CH}-$); 68.3 ppm ($-\text{CH}_2-$); 154.2 ppm ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}$); 148.1 ppm (C, aromático); 122.0 ppm (C, aromático).

4.4.4 PRUEBA DE HUMECTABILIDAD

El ángulo de contacto es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a la hidrofobicidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida. La prueba se basa en la medida del ángulo formado entre una gota o burbuja adyacente a una superficie plana y lisa.

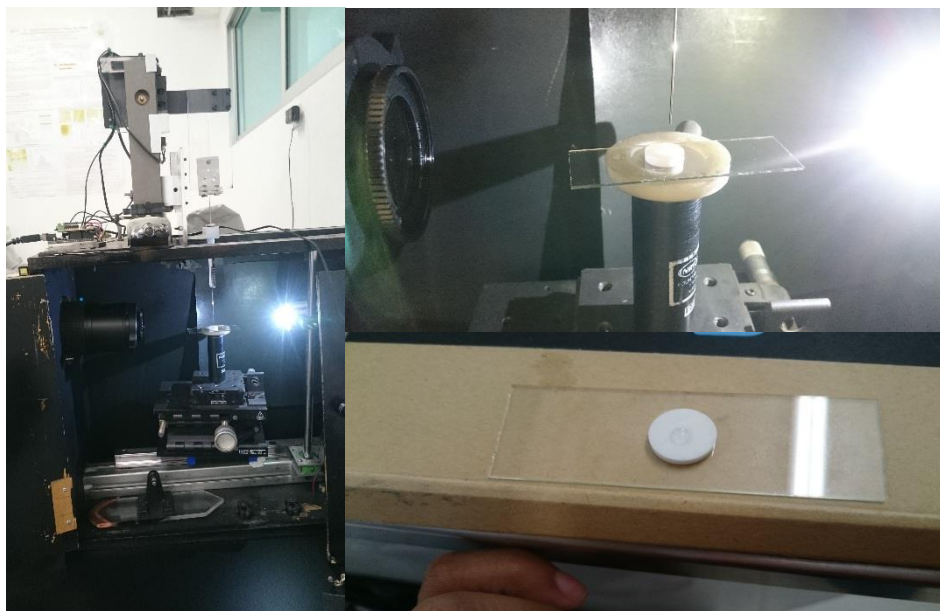


Figura 62. Equipo de medición de ángulo de contacto.

Se realizó la medición del ángulo de contacto del bisalílcronato de hidroquinona obteniendo como resultado un ángulo de 68.763, tal como se muestra en la siguiente figura:

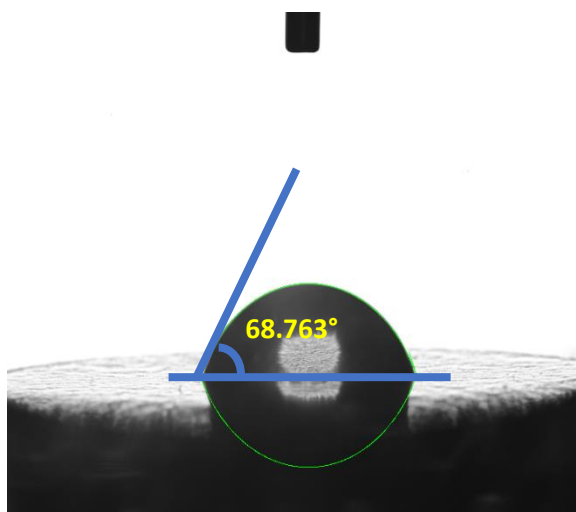


Figura 63. Ángulo de contacto del bisalílcronato de hidroquinona.

4.5 CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis del monómero 4-ACPH, también se logró separar el segundo producto de la reacción, el bisalílcabonato de hidroquinona, este es un polvo cristalino, se trabajará en la elucidación de su estructura cristalina. Además, se caracterizó por las técnicas de FT-IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C .

En la polimerización en masa realizados del poliestireno se observó que el iniciador que favorece una mayor polimerización es el T22 (120 °C) frente al BPO (90 °C).

La copolimerización del 4-ACPH con el S, se llevó a cabo con base al espectro de IR del copolímero 50-50 4-ACPH/S preparado en dioxano se pudo encontrar las condiciones de temperatura, y tiempo de reacción. Este resultado se debe corroborar por otros análisis como ^{13}C .

Se encontró que a mayor composición del monómero 4-ACPH con respecto al estireno, es más difícil que se lleve a cabo la polimerización, esto se debe a que los monómeros alílicos no son muy afines a polimerizar, por tanto, a mayor cantidad de estireno presente en la copolimerización del 4-ACPH/S se favorece la polimerización.

Se logró estimar los pesos moleculares por medio de la viscosidad de los copolímeros 50-50 4ACPH-S y 20-80 4ACPH-S, así como determinar los pesos moleculares del poliestireno obtenidos con diferentes iniciadores (BPO, T22).

BIBLIOGRAFÍA

- ANTÓN, M. (1993-95). *ANÁLISIS TÉRMICO: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN POLÍMEROS*. MADRID: U.N.E.D.
- BRADY, R. (2003). *COMPREHENSIVE DESK REFERENCE OF POLYMER CHARACTERIZATION*. OXFORD UNIVERSITY PRESS: OXFORD.
- CAREY, F. A. (2006). *QUÍMICA ORGÁNICA*. MÉXICO, D.F.: MCGRAW-HILL INTERAMERICANA.
- CARRAHERS'S. (2014). *POLYMER CHEMISTRY*. U:S: TAYLOR & FRANCIS GROUP.
- CHANG, R. (2010). *QUÍMICA*. MÉXICO, D. F.: MCGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
- D.A. SKOOG, J. L. (1996). *ANÁLISIS INSTRUMENTAL*. MADRID: MCGRAW-HILL.
- DONALD G. LEGRAND, J. T. (2000). *HANDBOOK OF POLYCARBONATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*. NEW YORK: MARCEL DEKKER, INC.
- FLORES-AHUACTZIN, V. H. (2005). *SÍNTESIS DE MONOMEROS ALILCARBONATO PARA LA PREPARACIÓN DE POLICARBONATOS*. PUEBLA, PUE: BÉNEMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA: INGENIERÍA QUÍMICA.
- FRED W. BILLMEYER, J. (2004). *CIENCIA DE LOS POLÍMEROS*. BARCELONA, ESPAÑA.: EDITORIAL REVERTÉ, S.A.
- GUPTA, A. K. (2003). *FUNDAMENTALS OF POLYMER ENGINEERING*. USA: MARCEL DEKKER, INC.
- H.H. WILLARD, L. M. (1991). *MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS*. MÉXICO: IBEROAMERICANA S.A. DE C.V.
- IMMERGUT, J. B. (1989). *POLYMER HANDBOOK*. UNITED STATES OF AMERICA: A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION.
- ISAYEV, A. I. (2011). *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER BLENDS*. USA: WILEY-VCH.
- JULIÁN RODRÍGUEZ MONTES, L. C. (2006). *PROCESOS INDUSTRIALES PARA MATERIALES METÁLICOS*. MADRID: VISION NET.
- L. G. WADE, J. (2004). *QUÍMICA ORGÁNICA*. MADRID: PEARSON EDUCACIÓN.
- L.O. SMITH, J. S. (1970). *QUÍMICA ORGANICA*. BARCELONA: REVERTÉ, S.A.
- M.A.L. UCETA, A. H. (1991). *TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS*. MADRID: U.N.E.D.
- MENDEZ, I. N. (2017). *SÍNTESIS DEL MONÓMERO 4-ALILCARBONATO FENOL Y COPOLIMERIZACIÓN EN MASA CON ESTIRENO*. BUAP, PUEBLA, MÉXICO.: LICENCIATURA EN QUÍMICA.

THEODORE L. BROWN, H. E. (2004). *QUÍMICA LA CIENCIA CENTRAL*. MÉXICO: PEARSON EDUCACIÓN.

WILLIAM D. CALLISTER, J. (2007). *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES 2*. BARCELONA, ESPAÑA: EDITORIAL REVERTÉ, S.A.

WU, C.-S. (1999). *COLUMN HANDBOOK FOR SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY*. SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA.: ACADEMIC PRESS.

Anexo

