



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

---

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DEL ÁCIDO 4-  
ALILCARBONATO BENZOICO**

**TESIS PROFESIONAL  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA  
NERY GABRIELA MARTHA AGUILAR**

**ASESOR  
Dr. DELIA LÓPEZ VELÁZQUEZ**



# ÍNDICE GENERAL

---

Índice General.	ii
Glosario.	vii
Índice de Esquemas.	viii
Índice de Figuras.	ix
Índice de Tablas.	xi
Índice de Diagramas.	xiii
Objetivo.	xiv
Objetivos Particulares.	xiv
Hipótesis.	xiv
Introducción.	xv

## **CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.**

---

1.1.	Policarbonatos.	2
1.2.	Características.	3
1.3.	Clasificación.	4
1.4.	Aplicaciones.	5
1.5.	Síntesis de Policarbonatos.	6
1.6.	Monómeros alilcarbonato.	14
1.7.	Técnicas de caracterización.	16
1.7.1.	Métodos Simples.	16
1.7.1.1.	Punto de Fusión.	16
1.7.1.2.	Solubilidad.	16
1.7.2.	Análisis químico, molecular y estructural.	17
1.7.2.1.	Espectrometría ultravioleta (UV DRS).	17
1.7.2.2.	Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)- ATR.	19

1.7.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN $^{13}\text{C}$ ) y de $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ ).	20
1.7.2.4. Análisis cristalográfico por difracción de rayos X.	21
1.7.3. Análisis térmico.	23
1.7.3.1. Calorimetría diferencia del barrido (DSC).	23
1.7.4. Caracterización de superficies.	25
1.7.4.1. Microscopía.	24
 <b>CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.</b> ===== :	
Equipos utilizados en los diferentes análisis.	28
2.1. Síntesis del ácido 4-ailcarbonato benzoico (Ac.4ACBz).	30
2.2. Caracterización del Ac.4ACBz.	33
2.2.1 Determinación de punto de fusión del Ac.4ACBz.	33
2.2.2 Solubilidad del Ac.4ACBz.	33
2.2.3 Análisis FT-IR del Ac.4ACBz.	34
2.2.4 Análisis RMN $^1\text{H}$ del Ac.4ACBz.	37
2.2.5 Análisis RMN $^{13}\text{C}$ del Ac.4ACBz.	38

2.2.6 Microscopía óptica y SEM del monocristal Ac.4ACBz.	39
2.2.7 Calorimetría diferencial de barrido del Ac.4ACBz.	40
2.2.8 Análisis por difracción de rayos X del monocristal Ac.4ACBz.	41
2.3 Polimerizaciones.	43
2.3.1 Homopolimerización del Ac.4ACBz.	43
2.3.2 Copolimerizaciones del Ac. 4ACBz / Estireno.	46

### **CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES.**

3.1 Caracterización del homopolímero NHAC.	51
3.1.1 Solubilidad del homopolímero NHAC.	51
3.1.2 Análisis FT-IR del homopolímero NHAC.	51
3.1.3 Análisis RMN <sup>1</sup> H del homopolímero NHAC.	53
3.1.4 Calorimetría diferencial de barrido del homopolímero NHAC.	54
3.2 Caracterización del copolímero NACS1.	55
3.2.1 Solubilidad del copolímero NACS1.	55
3.2.2 Análisis FT-IR del copolímero NACS1.	55

3.2.3 Análisis RMN <sup>1</sup> H del copolímero NACS1.	57
3.2.4 Análisis UV del copolímero NACS1.	58
3.2.5 Calorimetría diferencial de barrido del copolímero NACS1.	60
CONCLUSIONES	61
===== :	
BIBLIOGRAFÍA	62
APÉNDICE	66

## GLOSARIO

---

<b>A<sup>2</sup></b>	Absorbancia al cuadrado
<b>Ac. 4ACBz</b>	Ácido 4-alilcarbonatobenzoico.
<b>Ac. pHBz</b>	Ácido p-Hidroxibenzoico.
<b>Acet-Et</b>	Acetato de etilo.
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico.
<b>Å</b>	Ångström.
<b>CFA</b>	Cloroformiato de alilo.
<b>CP1</b>	Copolimerización 1.
<b>CP2</b>	Copolimerización 2.
<b>CP3</b>	Copolimerización 3.
<b>NACS1</b>	Copolímero del Ac. 4ACBz-Estireno.
<b>DSC</b>	Differential scanning calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido).
<b>E (ev)</b>	Energía medida en electronvoltio.
<b>Et-OH</b>	Etanol.
<b>gap</b>	Rango de energía donde no pueden existir rangos electrónicos.
<b>NHAC</b>	Homopolímero del Ac. 4ACBz.
<b>IR</b>	Infrarrojo.
<b>λ</b>	Longitud de onda.
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance (Resonancia Magnética Nuclear).
<b>BPO</b>	Peróxido de benzoílo.
<b>PC</b>	Policarbonato.
<b>%</b>	Porcentaje
<b>DR</b>	Diffuse reflection (Reflectancia difusa).
<b>SR</b>	Specular reflection (Reflectancia especular).
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy.
<b>S</b>	Styrene (Estireno).
<b>θ</b>	Ángulo Theta.
<b>ν</b>	Vibración.
<b>ν<sub>s</sub></b>	Vibración por estiramiento.
<b>δ<sub>oop</sub></b>	Vibración de deformación fuera del plano.

# ÍNDICE DE ESQUEMAS

---

Esquema 1. Reacción global de una transesterificación de diésteres.	6
Esquema 2. Mecanismo de transesterificación.	7
Esquema 3. Reacción general de Schotten-Baumann.	8
Esquema 4. Mecanismo de reacción Schotten-Baumann.	10
Esquema 5. Ejemplo de polimerización por apertura de anillo.	11
Esquema 6. Mecanismo de reacción utilizando un catalizador catiónico.	11
Esquema 7. Mecanismo de reacción utilizando un catalizador aniónico.	12
Esquema 8. Reacción obtención de dialilcarbonatos.	14
Esquema 9. Reacción obtención de dialilcarbonatos.	14
Esquema 10. Reacción general. Síntesis de monómero Ac. 4ACBz.	30
Esquema 11. Mecanismo de la reacción de síntesis del monómero Ac. 4ACBz.	30
Esquema 12. Reacción global de homopolimerización.	43
Esquema 13. Mecanismo de reacción de la homopolimerización.	44
Esquema 14. Reacción global de copolimerización.	46
Esquema 15. Mecanismo de copolimerización del Ac. 4ACBz.	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1. Estructura general de un PC.	2
Figura 2. Ejemplos de sustituyentes "R".	2
Figura 3. Hidrolisis del ion carbonato.	3
Figura 4. Sistema de reacción para la síntesis del monómero Ac. 4ACBz.	31
Figura 5. Espectro IR del monómero Ac. 4ACBz (muestra en polvo).	35
Figura 6. Espectro RMN $^1\text{H}$ del monómero Ac. 4ACBz (300 MHz, DMSO-D).	37
Figura 7. Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del monómero Ac. 4ACBz (300 MHz, DMSO-D).	38
Figura 8. Cristales observados por microscopía óptica (100 $\mu\text{m}$ ).	39
Figura 9. Superficie de cristales SEM (600 $\mu\text{m}$ ).	39
Figura 10. Curva DSC del Ac. 4ACBz (segundo calentamiento).	40
Figura 11. Estructura del monómero Ac. 4ACBz.	41
Figura 12. Empaquetamiento de la estructura cristalina del monómero Ac. 4ACBz.	41
Figura 13. Sistema de reacción para la homopolimerización.	45
Figura 14. Espectro IR del homopolímero (muestra en polvo).	52

Figura 15. Espectro de RMN 1H del homopolímero NHAC (300 MHz, DMSO-D).	53
Figura 16. Curva DSC del homopolímero NHAC (segundo calentamiento).	54
Figura 17. Espectro IR del copolímero NACS1 (muestra en polvo).	56
Figura 18. Espectro RMN <sup>1</sup> H en DMSO-D del copolímero NACS1 (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , f <sub>s</sub> = 85%).	57
Figura 19. Espectro de reflectancia difusa / Espectro UV del copolímero NACS1	58
Figura 20. Espectro de UV del copolímero NACS1.	59
Figura 21. Espectro para el cálculo de la banda prohibida del copolímero NACS1.	59
Figura 22. DSC del copolímero NACS1 (segundo calentamiento).	60

# ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Reactivos empleados para la síntesis del monómero Ac. 4ACBz.	30
Tabla 2. Rendimiento bruto del producto Ac. 4ACBz.	32
Tabla 3. Rendimiento del Ac. 4ACBz purificado.	32
Tabla 4. Prueba de solubilidad del Ac. 4ACBz.	33
Tabla 5. Comparación valores experimentales y reportados IR.	36
Tabla 6. Interpretación del espectro RMN $^1\text{H}$ del monómero Ac. 4ACBz.	37
Tabla 7. Interpretación del espectro RMN $^{13}\text{C}$ del monómero Ac. 4ACBz.	38
Tabla 8. Simetría de la estructura cristalina.	41
Tabla 9. Puentes de hidrogeno en el Ac. 4ACBz.	42
Tabla 10. Reactivos utilizados en la homopolimerización.	43
Tabla 11. Rendimiento en bruto de la homopolimerización.	45
Tabla 12. Rendimiento del homopolímero purificado.	45
Tabla 13. Cantidades de reactantes utilizadas en las diferentes copolimerizaciones (masa, 5% BPO, 125° C).	48
Tabla 14. Rendimiento bruto obtenido en las copolimerizaciones (24 hrs).	48

Tabla 15. Rendimiento de los copolímeros purificados.	49
Tabla 16. Prueba de solubilidad del NHAC.	51
Tabla 17. Prueba de solubilidad del NACS1.	55

# ÍNDICE DE DIAGRAMAS

---

Diagrama 1. Preparación de PC en medio acuoso.	8
Diagrama 2. Preparación de un PC en medio ácido.	9
Diagrama 3. Esquematización de la vibración de tensión para el grupo C=O.	20
Diagrama 4. Difracción de rayos X producida por un cristal.	23
Diagrama 5. Cambios físicos y químicos medibles por DSC.	25

## **OBJETIVOS GENERALES:**

Sintetizar y caracterizar el homopolímero y los copolímeros obtenidos a partir del monómero ácido 4-alilcarbonatobenzoico (Ac. 4ACB<sub>2</sub>) con la finalidad de conocer sus propiedades e inferir posibles aplicaciones de estos.

## **OBJETIVOS PARTICULARES:**

- I. Sintetizar el monómero ácido 4-alilcarbonatobenzoico (Ac. 4ACB<sub>2</sub>) partiendo del ácido 4-hidroxibenzoico y del cloroformiato de alilo (CFA).
- II. Investigar la homopolimerizabilidad del ácido 4-alilcarbonatobenzoico (Ac. 4ACB<sub>2</sub>).
- III. Investigar la copolimerización del ácido 4-alilcarbonatobenzoico (Ac. 4ACB<sub>2</sub>) con estireno(S).
- IV. Caracterizar cada uno de los compuestos obtenidos, tanto de bajo y alto peso molecular diseñados y sintetizados.

## **HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.**

El Ac. 4ACB<sub>2</sub> es un compuesto cristalino que puede polimerizar por radicales libres con iniciadores orgánicos, como el BPO. Copolimerizará con el monómero vinílico estireno lo que permitirá obtener un copolímero ramificado carente de estructura cristalina que absorberá en la zona del UV.

## INTRODUCCIÓN.

Mira a tu alrededor, puedes notar que la mayoría de los objetos están elaborados a base de polímeros, los cuales debido a sus características químicas estructurales poseen diferentes aplicaciones, desde refacciones eléctricas hasta la tela más delicada y no solo eso, nosotros también estamos constituidos por ellos; así que no es coincidencia que actualmente nos encontremos viviendo en la llamada *era de los polímeros*.

Dentro de los polímeros que son utilizados con mayor frecuencia actualmente se encuentran los policarbonatos (PC) derivados del monómero aromático bisfenol, debido a que cuentan con una gran resistencia al impacto, excelentes propiedades tanto ópticas como mecánicas y sobre todo son muy fáciles de manipular por lo que cuentan con una gran diversidad de aplicaciones como equipo de seguridad personal o vehicular. Algunos ejemplos comerciales de PC son el LEXAN, el Makroclear y el CR-39.

Todas estas extraordinarias características desarrollan la necesidad de buscar nuevas rutas sintéticas para la obtención de policarbonatos derivados de diferentes monómeros con nuevas propiedades que puedan satisfacer las necesidades actuales en cuanto a nuevos materiales, es por eso que se diseñaron monoalilcarbonatos y dialilcarbonatos. En este trabajo se estudia la capacidad de polimerización del ácido 4-alilcarbonatobezoico (Ac. 4ACB<sub>z</sub>). Primero realizando la homopolimerización de este y posteriormente su copolimerización; así como la respectiva caracterización de los productos obtenidos para hallar una serie de novedosas aplicaciones.

---

# **CAPÍTULO 1**

# **ANTECEDENTES**

## 1.1 POLICARBONATOS

Los PC son una clase realmente interesante y muy comercial de polímeros. Recordemos que definimos a un polímero como una macromolécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples (monómero) que pueden ser similares o diferentes unidas por medio de enlaces covalentes. La longitud de la cadena depende del número de unidades que son repetidas, es decir del grado de polimerización (DP). El ordenamiento de estas unidades puede ser de forma lineal, ramificada o interconectada formando retículos tridimensionales; el tipo de estructura que presenta una macromolécula se ve reflejado en sus propiedades y por lo tanto en sus aplicaciones<sup>[1]</sup>.

Este tipo especial de poliésteres recibe su nombre debido a que el grupo carbonato (-O-(C=O)-O-) forma parte de su unidad monómerica, siendo su estructura general la que se muestra a continuación<sup>[1]</sup>:

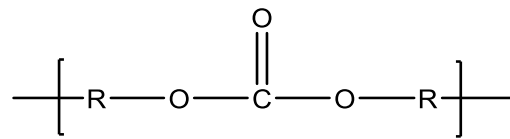


Figura 1. Estructura general de un PC.

El sustituyente R definirá el tipo de PC, es decir, si es alifático, aril-alifático, aromático o cicloalifático.

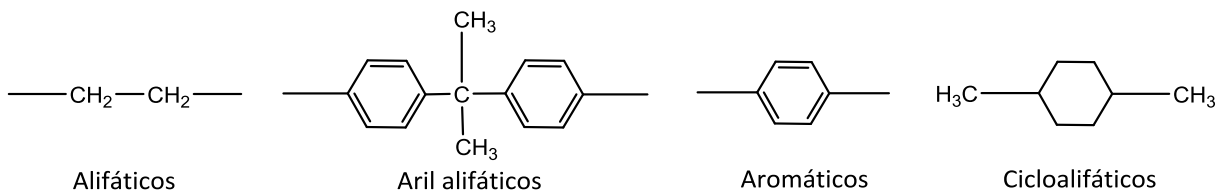


Figura 2. Ejemplos de sustituyentes "R".

---

## 1.2 CARACTERÍSTICAS

Algunos policarbonatos están constituidos por grupos funcionales que generan un alto impedimento estérico poseen una alta rigidez molecular ocasionando una alta resistencia térmica y una fuerte resistencia a fluir (viscosidad). Debido a la falta de movilidad se previene el desarrollo de una estructura cristalina significativa generando un ordenamiento de corto alcance con un gap muy alto que no logra dispersar ni reaccionar con la luz blanca por lo que el material resulta transparente<sup>[2]</sup>.

Son resistentes a los impactos ya que poseen una leve flexibilidad en las cadenas cediendo ligeramente bajo presión sin romperse regresando a su forma original<sup>[3]</sup>.

Debido a la presencia de los grupos carbonato en la cadena principal, se consideran extremadamente sensibles a la hidrólisis provocando su degradación, es por eso que se considera de vital importancia que el polímero se encuentre seco durante algún proceso industrial<sup>[4]</sup>.

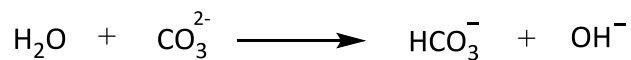


Figura 3. Hidrólisis del ion carbonato<sup>[4]</sup>.

Con respecto a la resistencia a la radiación UV, los PC no modificados no se consideran aceptables en este caso, por lo que se suelen sintetizar copolímeros con grupos funcionales que sean capaces de absorber la radiación UV de manera selectiva reemitiéndola con una longitud de onda más grande para que el material no sea fotodegradado, ya que un fotón con suficiente energía es capaz de afectar los enlaces químicos dentro de este compuesto<sup>[5]</sup>.

---

### 1.3 CLASIFICACIÓN

Una forma de clasificar a los polímeros es partiendo de la composición química de la cadena principal (unidad monomérica). Si durante el proceso de polimerización ha intervenido un solo tipo de monómero, el polímero obtenido es denominado homopolímero debido a una distribución homogénea de esta unidad en sus cadenas. En caso contrario si en la reacción de síntesis intervinieron diferentes monómeros es denominado como copolímero y los monómeros que intervinieron en esta reacción se les llama comonómeros<sup>[2]</sup>.

Otra clasificación es con base a la respuesta mecánica del polímero a temperaturas elevadas denominándose como termoestables o termoplásticos. Los termoplásticos son aquellos materiales que se endurecen al enfriarse y al calentarse suelen ablandarse, inclusive algunos de estos llegan a fundirse, siendo ambos procesos reversibles, es decir, se pasa de un estado de equilibrio a uno final pudiéndose retomar las características iniciales. Un material de este tipo, suele ser moldeado mediante un cambio brusco de temperatura (calentamiento-ablandamiento-enfriamiento-endurecimiento)<sup>[6]</sup>.

Los termoestables generalmente suelen ser polímeros reticulados (redes tridimensionales) en lugar de cadenas lineales<sup>[7]</sup>.

Con respecto a la estructura del PC estos pueden ser amorfos o semicristalinos. Cuando un PC es totalmente transparente se considera como amorfo, debido a que la luz blanca no se logra dispersar por el orden aleatorio de las cadenas. En cambio cuando un PC es opaco es denominado como semicristalino; sabemos que los polímeros no llegan a cristalizar totalmente, sino que coexisten fases cristalinas rodeadas de fases amorfas dentro de su estructura; en este caso, la luz puede llegar a ser dispersada<sup>[8]</sup>.

---

## 1.4 APLICACIONES

A partir de que en 1898 el científico alemán de la universidad de Múnich Alfred Einhorn sintetizara el primer policarbonato haciendo reaccionar por separado hidroquinona, resorcina y dihidroxibenceno con fosgeno, empleando piridina como catalizador, la popularidad de dicho material se ha extendido por el resto del mundo. Tan sólo en el continente americano, la empresa General Electric logró obtener el compuesto derivado del bisfenol A y fosgeno, comenzando una producción concurrente de PC<sup>[9]</sup>.

Las propiedades más explotadas en las aplicaciones industriales son la rigidez, transparencia y resistencia al fuego, permitiendo que sean empleados como materia prima en la obtención de cascos de astronautas, cubiertas de protección, mobiliario para aviones, ventanas irrompibles para autos y trenes, lentes de seguridad, bombas para rotores, etc<sup>[3]</sup>.

En cuanto a sus propiedades ópticas podemos mencionar como ejemplo al PDEGBAC (polidietilenglicol bis alil carbonato) el cual posee un índice de refracción ( $n=1.52$ ) similar al del vidrio "Crown" o vidrio inorgánico ( $n=1.58$ ), siendo más liviano que este por lo que pudiera llegar a sustituirlo, recordemos que la refracción es la flexión que sufre una onda al entrar en un medio homogéneo cambiando su velocidad de propagación y que caracteriza a un medio transparente ya que parte de la energía luminosa es transmitida, es por eso que una de las aplicaciones de los PC es en los lentes de contacto<sup>[10]</sup>.

La inocuidad fisiológica de la mayoría de este tipo de polímeros es un factor esencial para poder utilizarlos en objetos que se encuentran en contacto directo con productos alimenticios o medicinales<sup>[11]</sup>.

---

## 1.5 SÍNTESIS DE POLICARBONATOS

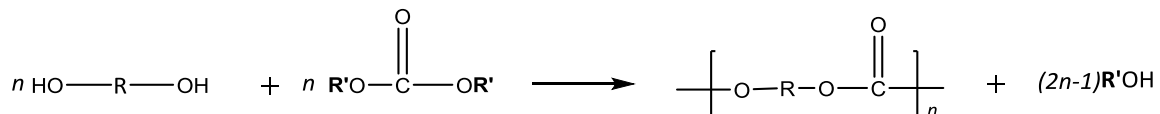
Tanto a nivel industrial como a pequeña escala los PC se pueden obtener mediante procedimientos de policondensación o poliadición.

### 1.5.1 POLICONDENSACIÓN

Es una reacción que se describe cinéticamente mediante el término de polimerización por reacción escalonada y se realiza entre monómeros que porten dos o más grupos funcionales. A continuación son mostrados ejemplos de este tipo de reacción<sup>[12]</sup>.

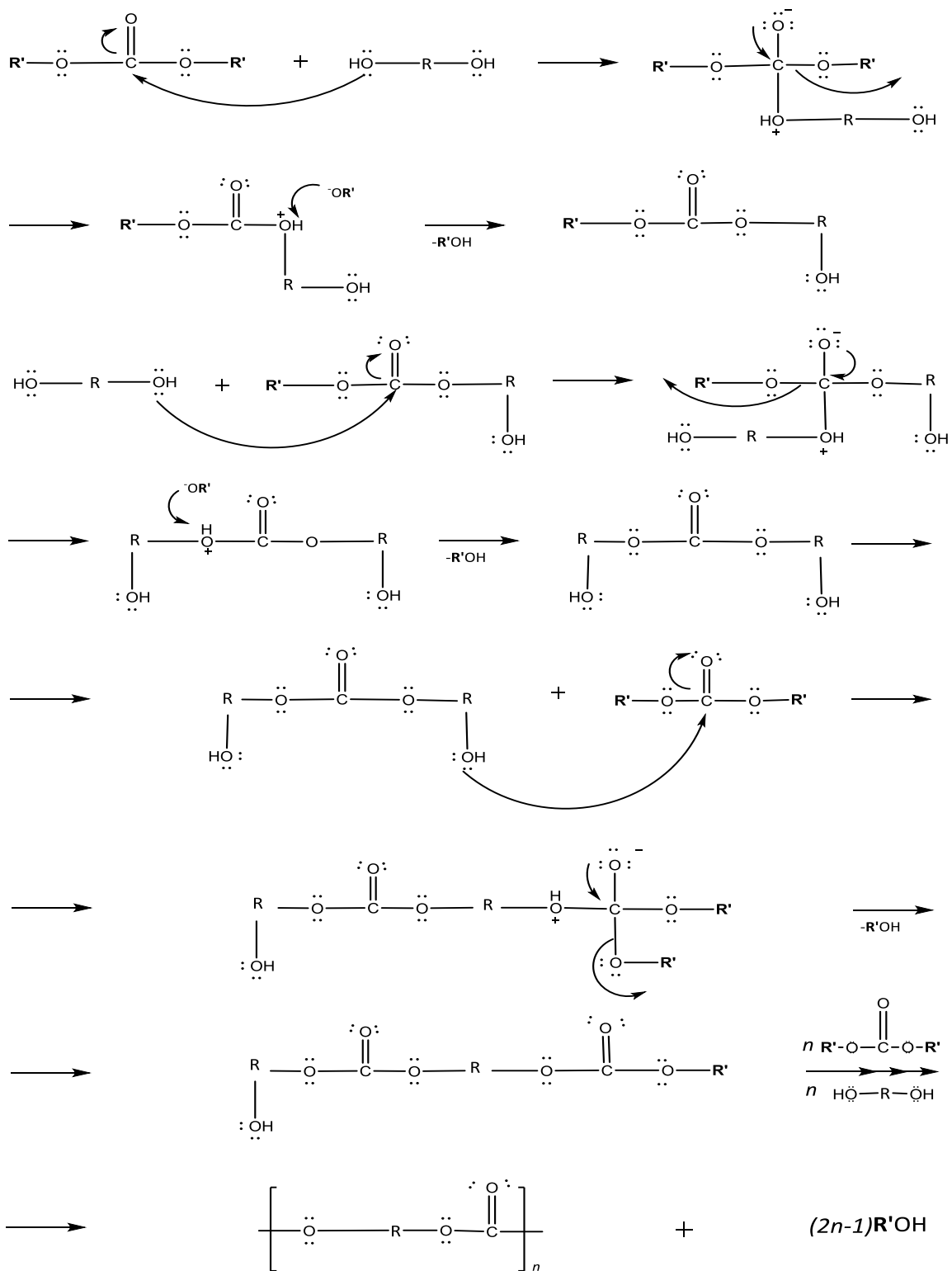
a) *Transesterificación de diésteres:*

Método más adecuado para la síntesis de PC alifáticos, ya que para obtener PC con sustituyentes aromáticos son necesarias condiciones más extremas<sup>[13]</sup>.



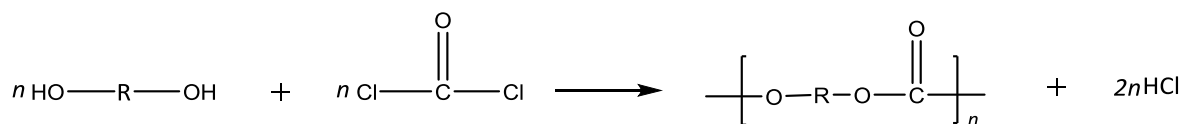
Esquema 1. Reacción global de una transesterificación de diésteres.

La reacción se lleva a cabo entre diésteres ácidos y compuestos dihidroxilados bajo condiciones de temperatura entre los 120 y 220°C (Esquema 1 y 2)<sup>[13]</sup>.



Esquema 2. Mecanismo de transesterificación.

b) *Reacción de Schotten-Baumann*: Reacción entre fosgeno y compuestos dihidroxilados aromáticos (Esquema 3 y 4) donde el medio puede ser acuoso-ácido (diagrama 1) u orgánico (diagrama 2), siendo las reacciones exotérmicas en ambos medios<sup>[14]</sup>.



Esquema 3. Reacción general de Schotten-Baumann.

Para el medio acuoso son utilizadas sales de amonio cuaternarias como catalizadores siendo la más utilizada el cloruro de trietilbenzilamonio. El compuesto generado es extraído con mayor facilidad poseyendo un alto peso molecular<sup>[14]</sup>.

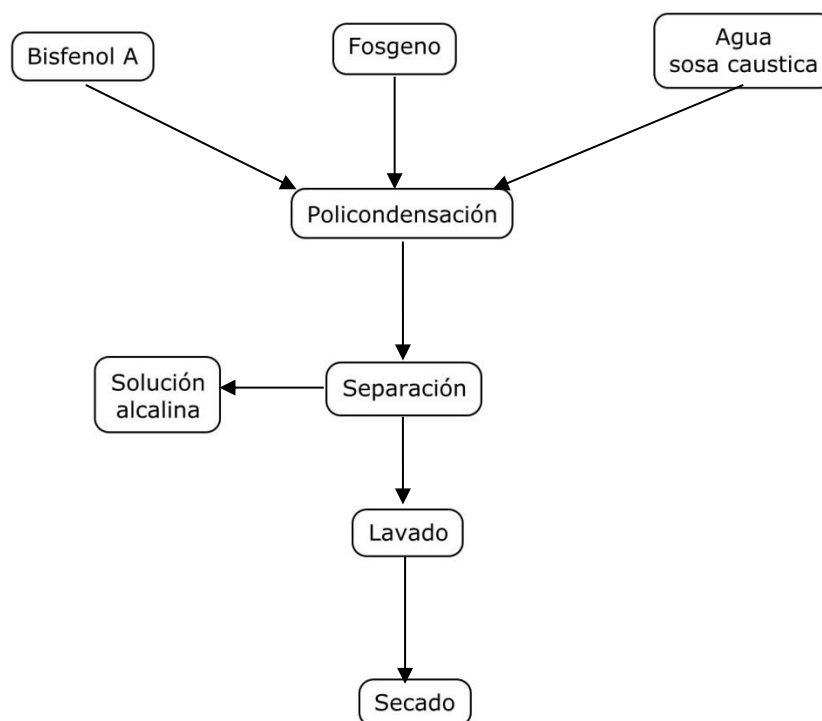


Diagrama 1. Preparación de PC en medio acuoso.

Cuando se utiliza un disolvente orgánico se suele utilizar piridina como catalizador; el PC obtenido es lavado con una solución de HCl para extraer la piridina residual y posteriormente continuar con su purificación<sup>[14]</sup>.

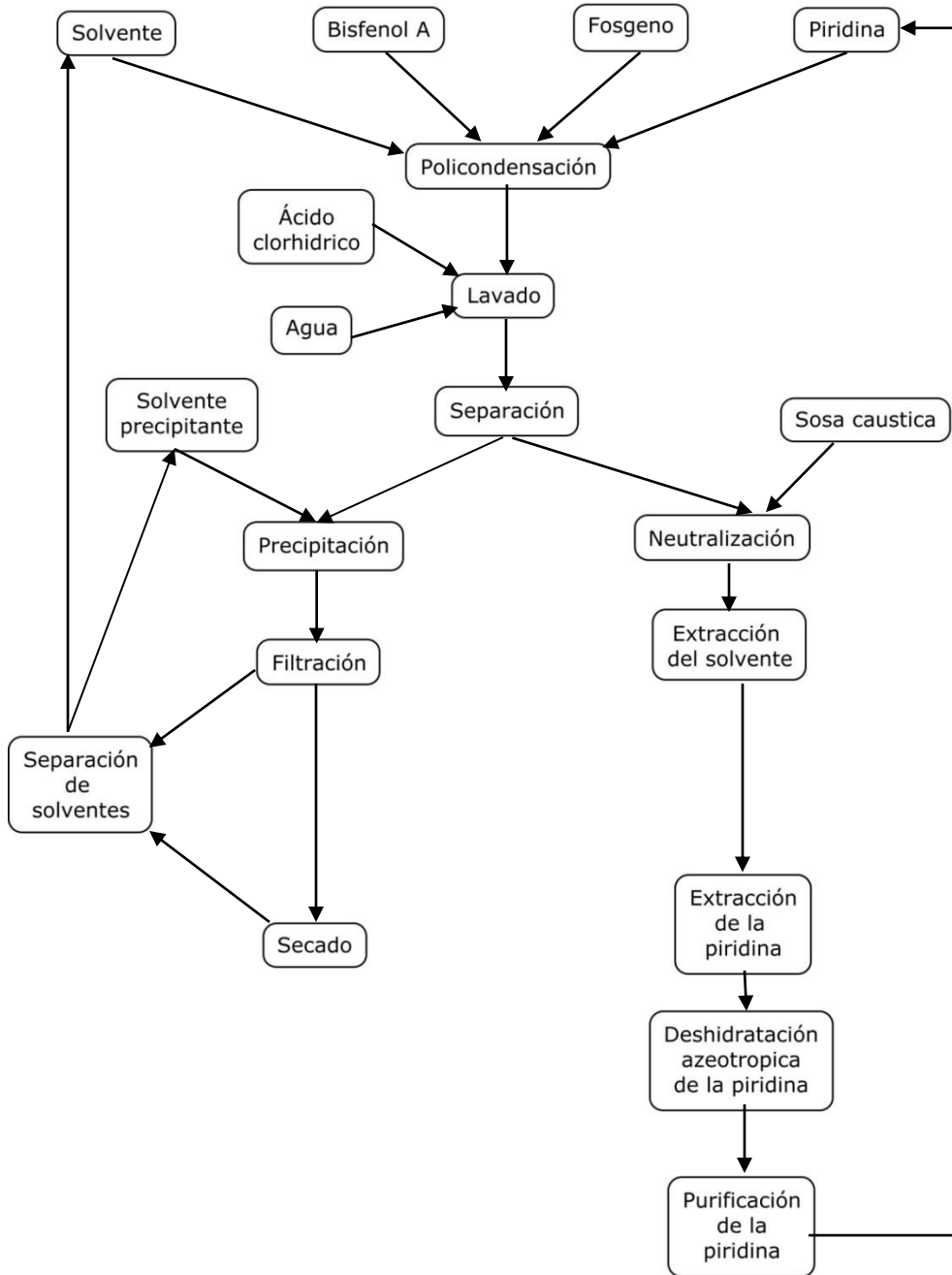
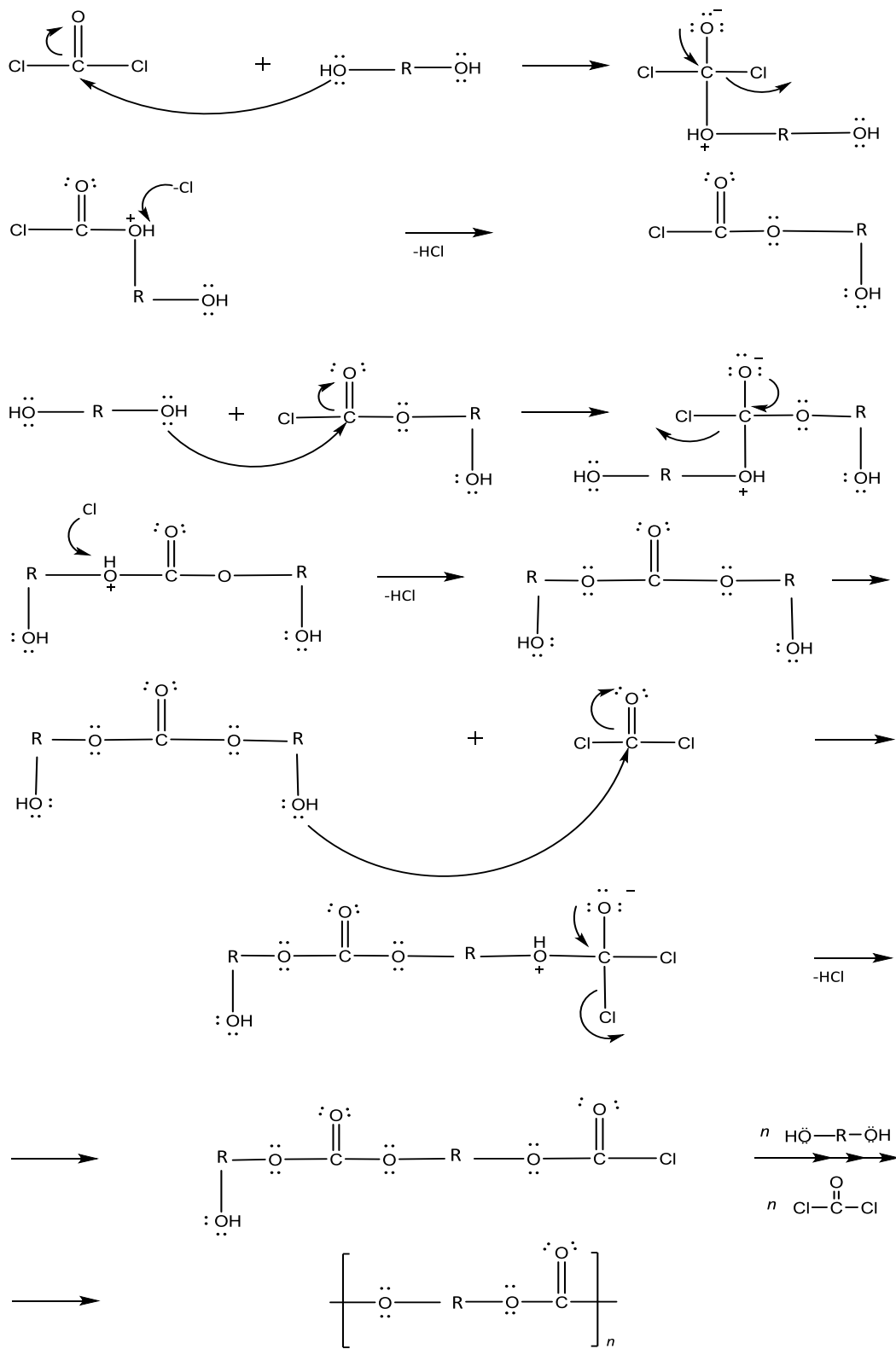
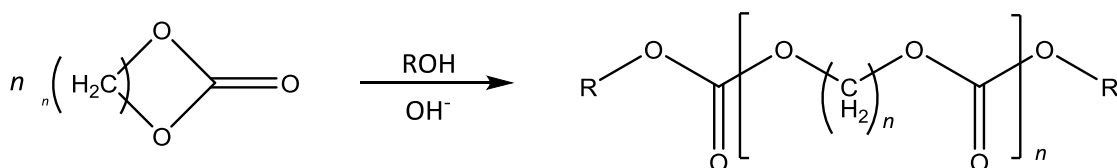


Diagrama 2. Preparación de un PC en medio ácido.



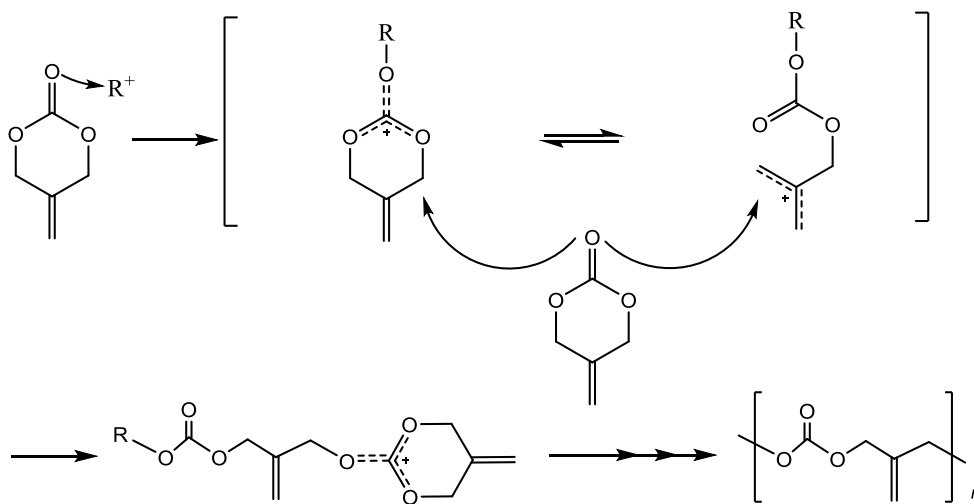
Esquema 4. Mecanismo de reacción Schotten-Baumann.

c) *Apertura de anillo*: Este tipo de policondensación introduce diferentes grupos funcionales dentro de la cadena de un polímero (Esquema 5) a diferencia de una polimerización de monovinilos. El peso molecular del PC producido así como su polidispersidad son controlados<sup>[15]</sup>.



Esquema 5. Ejemplo de polimerización por apertura de anillo.

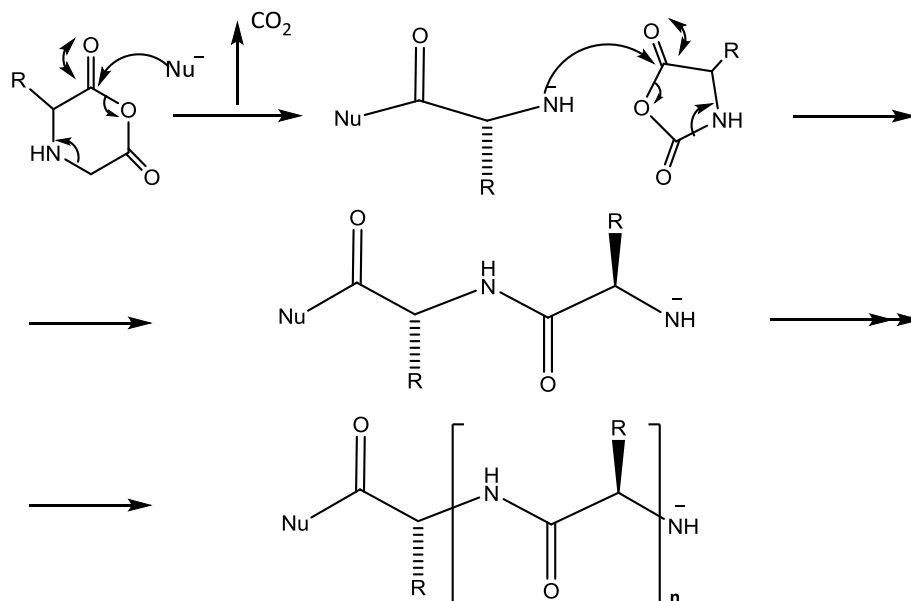
La polimerización de estos compuestos tiene algunos aspectos tanto de la polimerización de cadena como de la por etapas, en lo que a cinética y mecanismos concierne. Se asemeja a la polimerización en cadena en que procede por la adición de un monómero y nunca por especies de unidades mayores. Sin embargo la iniciación de la cadena y los pasos de adición subsiguientes se consideran como reacciones del tipo escalonado hablando cinéticamente. Pueden ser utilizados catalizadores del tipo aniónicos y catiónicos (Esquema 6 y 7)<sup>[2]</sup>.



Esquema 6. Mecanismo de reacción utilizando un catalizador catiónico.

En la polimerización catiónica se esperaría una la eliminación parcial de CO<sub>2</sub> (descarboxilación) y por lo tanto unidades éter dentro de la cadena, aunque investigaciones recientes han demostrado que la mayoría de catalizadores de este tipo tales como; yoduro de metilo, bromuro de bencilo, yoduro de alilo, trietil y triisopropil boratos eliminan por completo la descarboxilación, así como también tienden a controlar el peso molecular del PC sintetizado<sup>[16]</sup>.

En el caso de la polimerización aniónica en la actualidad son utilizados compuestos organometálicos como catalizadores, ejemplos de estos los aluminoxanos (metil e isobutil), Bu<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub>, Et<sub>2</sub>Zn y Et<sub>2</sub>Zn-H<sub>2</sub>O reportándose que los catalizadores basados en Zn producen un mayor rendimiento así como PC de alto peso molecular<sup>[15]</sup>.



Esquema 7. Mecanismo de reacción utilizando un catalizador aniónico.

### 1.5.2 POLIMERIZACIÓN POR REACCIÓN EN CADENA

Para obtener PC por reacción en cadena se considera que los monómeros deben contener un grupo carbonato y al menos un doble enlace (vinilo o alilo) el cual se abre permitiendo la adición de un monómero seguido de otro. El polímero en crecimiento en este tipo de

---

reacción es un radical libre. Como todas las reacciones en cadena consta de tres pasos fundamentales: la iniciación, propagación y terminación<sup>[17]</sup>.

a) *Iniciación*: Implica la formación de un sitio activo por el monómero. En el caso de un radical libre (sitio activo), este se puede formar de manera espontánea por la absorción de calor, luz (ultravioleta) o irradiación de alta energía pero con frecuencia es provocada por la adición de pequeñas cantidades de compuestos llamados iniciadores. Los iniciadores típicos incluyen compuestos azo, reactivos organometálicos y peróxidos siendo los dialquil (ROOR), diacil (ROC-O-O-COR) e hidroperóxidos (ROOH) los más característicos<sup>[17]</sup>.

La polimerización vía radicales libres de PC se realiza por la ruptura homolítica a través de una o varias de las siguientes formas:

- Descomposición térmica, ya que algunos compuestos orgánicos se descomponen por acción de calor.
- Radiación gamma, se puede realizar con o sin iniciador.
- Radiación fotoquímica.

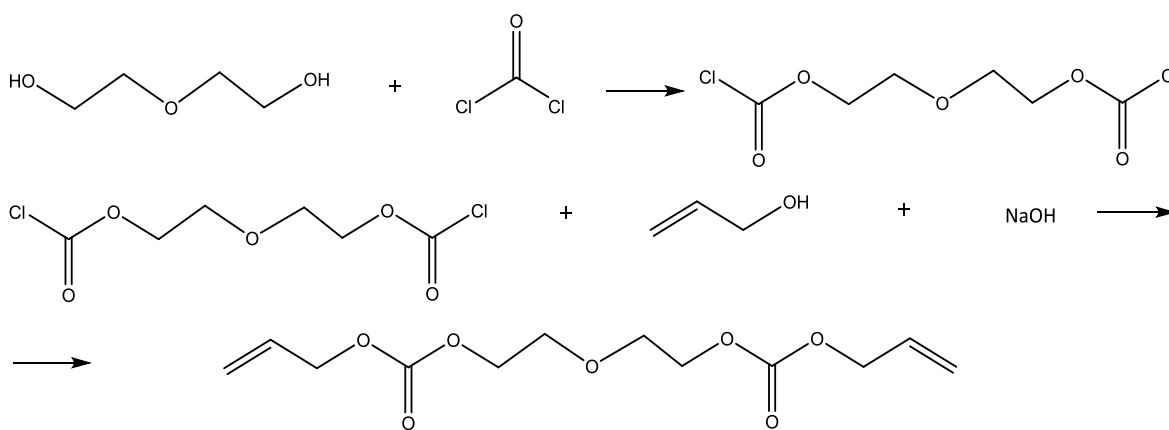
b) *Propagación*: Una vez que ya se obtiene el monómero iniciado este se adiciona al doble enlace de un monómero para regenerar otro radical colocando el centro activo en el extremo de la creciente cadena de polímero. Dicho proceso continua hasta que la larga cadena se desactiva<sup>[17]</sup>.

c) *Terminación*: Existen varios tipos de terminación. En un tipo de terminación se suele añadir otro radical iniciador al sistema de polimerización. Otra reacción de terminación consiste en la combinación de dos cadenas poliméricas en construcción dando como resultado la destrucción mutua de la actividad de crecimiento<sup>[17]</sup>.

## 1.6 MONÓMEROS ALILCARBONATO

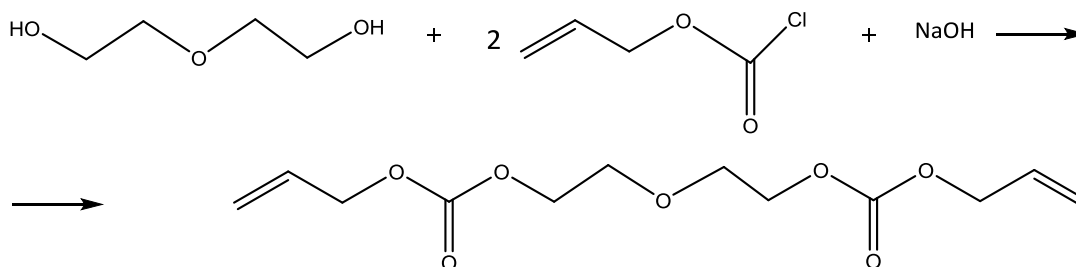
Unos de los monómeros utilizados en la síntesis de PC son los alilcarbonatos que están formados por grupos carbonato, radicales alquílicos o arílicos con insaturaciones terminales tipo alilo. A partir de tales monómeros pueden ser obtenidos PC del tipo tridimensional o lineal<sup>[15]</sup>.

Estos monómeros pueden ser preparados mediante la reacción de un glicol y fosgeno (Esquema 8) obteniendo un glicol biscloroformiato que posteriormente reacciona con un alcohol alílico en medio básico<sup>[15]</sup>.



Esquema 8. Reacción obtención de dialilcarbonatos.

Un segundo método de obtención es haciendo reaccionar alilcloroformiato con un hidroxilo (método empleado en el presente trabajo) o un glicol, como la reacción mostrada en el esquema 9, en presencia de un medio básico<sup>[15]</sup>.



Esquema 9. Reacción obtención de dialilcarbonatos.

---

Cabe señalar que este tipo de monómeros así como los vinilcarbonatos son pocos comerciales ya que se requieren de reactivos estratégicos como el fosgeno para sintetizarlos, y además los monómeros alílicos son menos reactivos que los vinílicos<sup>[18]</sup>.

Estudios anteriores han mostrado que algunos monómeros monoalílicos no forman homopolímeros de alto peso molecular; esto se puede explicar por la baja activación del doble enlace por la alta reactividad del átomo de hidrogeno unido al tercer carbono, el cuál tiende a finalizar el crecimiento radicalario. Por lo que se ha reportado, que con el incremento de grupos alilo dentro de la estructura monómerica se aumenta la reactividad de esta. Como es el caso de los monómeros alílicos bifuncionales, que polimerizan fácilmente formando redes tridimensionales<sup>[19]</sup>.

Este tipo de monómeros pueden copolimerizar con monómeros vinílicos, como por ejemplo con el monómero estireno (S), el cual, al homopolimerizar produce uno de los más antiguos termoplásticos conocidos, el PS, que es relativamente inerte químicamente con respecto a los álcalis, haluros de ácidos y agentes oxidantes y reductores. Sin embargo, el PS posee una mala estabilidad al envejecimiento atmosférico, así como una alta fragilidad y baja temperatura de flexión térmica. Otra característica importante del PS es su estabilidad y fluidez en condiciones de moldeo inyectado, haciéndolo un polímero ideal para esta técnica. Por ello se decidió copolimerizar el estireno con el monómero de estudio, para investigar las nuevas propiedades del copolímero obtenido.

---

## 1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A lo largo de todo trabajo de investigación es vital caracterizar los compuestos obtenidos en cada una de las diferentes etapas experimentales. A continuación son descritos los fundamentos de las diferentes técnicas empleadas a lo largo de este trabajo.

### 1.7.1 MÉTODOS SIMPLES

#### 1.7.1.1. PUNTO DE FUSIÓN

Recordemos que la fusión es la transición en la cual la fase sólida pasa a líquida y es un medio para evidenciar la pureza de un compuesto. Generalmente se reporta como un intervalo donde el primer valor es cuando se observa el primer indicio de líquido y el final cuando el sólido se ha fundido completamente<sup>[20]</sup>.

En cuanto a su relación con la estructura del compuesto se sabe que a mayor simetría mayor es el punto de fusión, que las sustancias con fuerzas intermoleculares débiles presentaran valores bajos y que el aumento de masa molar ocasiona aumentos en la temperatura de fusión cuando se comparan con una familia de compuestos<sup>[20]</sup>.

#### 1.7.1.2. SOLUBILIDAD

La solubilidad es una medición de la capacidad de un medio (disolvente) para disolver a otro. La interacción entre macromoléculas y diversos disolventes puede causar una destrucción intramolecular de las fuerzas cohesivas generando un nuevo arreglo estructural<sup>[21]</sup>.

Un disolvente ideal posee la capacidad de solubilizar cualquier cantidad de polímero entre un intervalo de temperatura delimitado por la temperatura de cristalización de la solución y la temperatura a la cual la presión de vapor de la solución excede 1 Torr ( $1 \text{ Torr} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 133.322 \text{ Nm}^{-2}$ ). Este tipo de disolvente no existe en la práctica. Un no-disolvente no posee la característica de disolver cualquier cantidad de polímero a cualquier temperatura bajo la presión atmosférica<sup>[21]</sup>.

---

## 1.7.2 ANÁLISIS QUÍMICO, MOLECULAR Y ESTRUCTURAL

### 1.7.2.1 ESPECTROMETRÍA ULTRAVIOLETA (UV DRS)

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta proporciona información sobre el entorno de las especies orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV de la radiación electromagnética, así como un análisis cuantitativo aplicando la Ley de Lambert-Beer que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de moléculas absorbentes presentes en el camino recorrido por la radiación (Ecuación 1)<sup>[22]</sup>.

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon Cl \quad (1)$$

Dónde:  $A$  es denominada absorbancia y relaciona la intensidad de la luz incidente y la intensidad de la luz transmitida,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar el cual es una constante de un compuesto particular a cierta longitud de onda,  $C$  la concentración y  $l$  la longitud de la celda.

En muchos casos, si el análisis es realizado en disolución, el disolvente utilizado puede influenciar la intensidad y la posición de una banda de absorción, ocasionando los siguientes efectos<sup>[23]</sup>:

- Batocrómico: (Cambio rojo) longitud de onda larga.
- Hipsocrómico: (Cambio azul) longitud de onda corta.
- Hipercrómico: La intensidad de absorción se incrementa.
- Hipocrómico: La intensidad de absorción decrece.

Una nueva técnica utilizada para efectuar este tipo de análisis sin la necesidad de utilizar un disolvente es la espectroscopía UV por reflectancia difusa. Dado que la luz no puede penetrar en muestras (sólidos) opacas es reflejada en la superficie de estas. Si la luz incidente es reflejada de forma simétrica el fenómeno es denominado reflectancia

---

especular (SR), mientras que si la luz incidente es dispersada en diferentes ángulos el fenómeno se denomina reflectancia difusa (DR). Para los objetos que tienen superficies muy brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente fuerte y la luz difusa es más débil<sup>[24]</sup>.

El mecanismo general para producir una DR no implica exactamente la superficie: La mayor parte de los haces reflejados son aportados por centros de dispersión debajo de la superficie, es decir, un rayo que incide se refleja parcialmente por la primera partícula, se refleja de nuevo por la interfaz de la segunda partícula, entra en el mismo e incide en la tercera partícula y así sucesivamente, generando rayos primarios dispersos en direcciones aleatorias que a su vez generan rayos dispersos secundarios, y así continuamente. Todos estos rayos llegan a la superficie en varias direcciones<sup>[25]</sup>.

### 1.7.2.2. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FT-IR)- ATR

El espectro electromagnético posee 3 regiones de la porción infrarroja: a) Infrarrojo cercano ( $13000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) las bandas de absorción en esta zona son los sobretonos de las vibraciones de tensión del hidrógeno, b) Infrarrojo medio ( $670$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ) el más usado comúnmente ya que en esta región se logra visualizar la mayoría de los grupos funcionales, c) Infrarrojo lejano ( $200$ - $10\text{ cm}^{-1}$ ) con una energía muy baja, ofrece información acerca de las transiciones rotacionales, modos vibracionales en redes cristalinas y vibraciones del esqueleto en moléculas grandes<sup>[23]</sup>.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales a otros, todo esto producto de la interacción materia-radiación<sup>[23]</sup>.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en su momento dipolar, determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los dos centros de carga, cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos<sup>[23]</sup>.

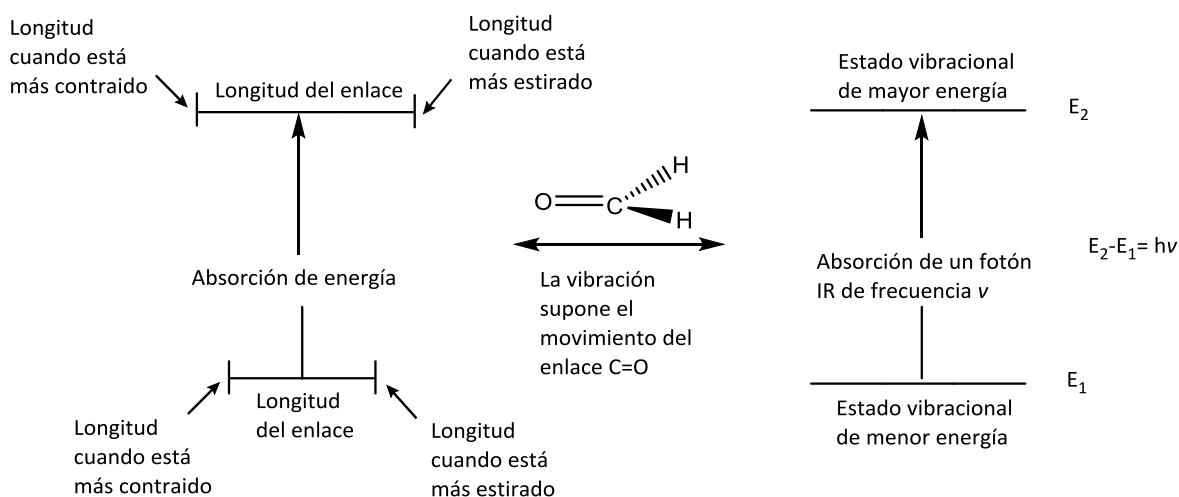


Diagrama 3. Esquematación de la vibración de tensión para el grupo C=O.

---

### 1.7.2.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ (RMN $^{13}\text{C}$ ) Y DE $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

Esta espectroscopía se basa en estudiar la estructura a través de mediciones de la interacción de un campo de radio-frecuencia electromagnética con un conjunto de núcleos inmersos en un fuerte campo magnético externo para que se lleguen a formar los estados de energía que hagan posible la absorción<sup>[26]</sup>.

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos magnéticamente activos, es decir que poseen la propiedad de espín. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos que se orientan en la misma dirección del campo en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$  poseen espín positivo, mientras que los núcleos con espín negativo son aquellos que se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ <sup>[26]</sup>.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza de un campo magnético aplicado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Cuando una muestra es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ <sup>[26]</sup>.

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica denominada espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiación. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación a la que son sometidos<sup>[23]</sup>.

#### 1.7.2.4 ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica de análisis no destructiva la cual es una de las principales herramientas utilizadas para determinar la disposición atómica en tres dimensiones dentro de una muestra. Es una herramienta de gran utilidad en el campo de investigación tanto académica como a nivel industrial ya que se aplica en todas ramas de la química (determinación de estructuras de moléculas pequeñas, materiales, biomoléculas y mediciones de densidades electrónicas)<sup>[27]</sup>.

Cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra cristalina se produce el fenómeno de difracción debido a que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas presentes en los sólidos ordenados<sup>[28]</sup>.

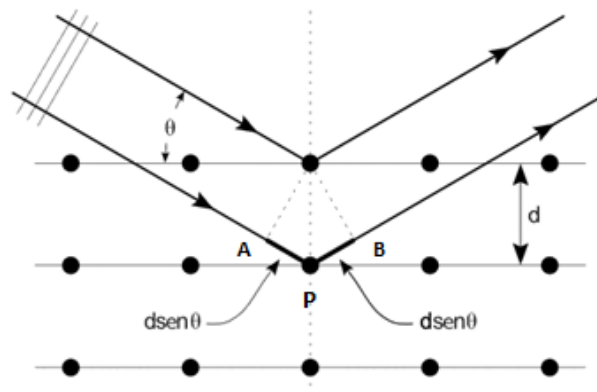


Diagrama 4. Difracción de rayos X producida por un cristal.

Dichas condiciones equivalen a decir que la suma de los segmentos PA Y PB son equivalentes a un número entero ( $n$ ) de veces la longitud de onda ( $\lambda$ ):

$$PA + PB = n\lambda \quad (2)$$

Donde  $PA = PB$  y  $\sin \theta = \frac{PA}{d}$  por lo que despejando en la relación anterior:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

---

Dicha expresión es conocida como ley de Bragg, postulada en 1913 por Henry Bragg\* y William Lawrence Bragg\*, y explica porque las caras de diversos cristales parecen reflejar haces de rayos X con ciertos ángulos de incidencia, es decir, la relación directa entre el patrón de difracción de una sustancia y su estructura interna<sup>[28]</sup>.

Las intensidades y posiciones de los rayos difractados nos permiten obtener el mapa tridimensional de densidades electrónicas de la muestra después del tratamiento matemático de los datos recogidos. A partir de este mapa se infiere un modelo atómico que posteriormente debe ser comparado con los datos experimentales y posteriormente refinado hasta que se se conozca con la mayor precisión posible tanto la naturaleza como la posición de los átomos que componen el sólido cristalino analizado<sup>[29]</sup>.

Como requisito para el análisis es necesario contar con una muestra monocristalina de tamaño adecuado (al menos 0,2-0,4 mm en dos de sus tres dimensiones).

La información que se obtiene permite conocer tanto la estequiometría de los compuestos como la disposición de los átomos en el sólido. El conocimiento de la estructura de un sólido a nivel atómico supone un método de caracterización para nuevos compuestos y puede explicar las propiedades físicas y químicas de nuevos materiales<sup>[29]</sup>.

\* Premio Nobel de Física (1915).

### 1.7.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Todo material polimérico es susceptible a las perturbaciones térmicas ya que su comportamiento y propiedades varía con respecto a la temperatura; es por eso que los análisis térmicos son muy relevantes para su correspondiente caracterización<sup>[30]</sup>.

#### 1.7.3.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Es una técnica para determinar los cambios en una muestra que ocurren durante una medida dinámica en función de la temperatura<sup>[30]</sup>.

El principio básico de esta técnica es que se registra el flujo de calor que se produce entre una muestra y una sustancia inerte térmicamente cuando ambas se calientan a una velocidad controlada. Dicho flujo de calor se debe a transiciones o reacciones endotérmicas o exotérmicas ya que cuando se produce un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensará la energía, liberada o absorbida, para que ambas cápsulas posean la misma temperatura, es decir, se encuentren en equilibrio térmico<sup>[31]</sup>.

Los resultados obtenidos son representados en un termograma, donde se grafican las variaciones de energía con respecto a la temperatura en un intervalo de tiempo.

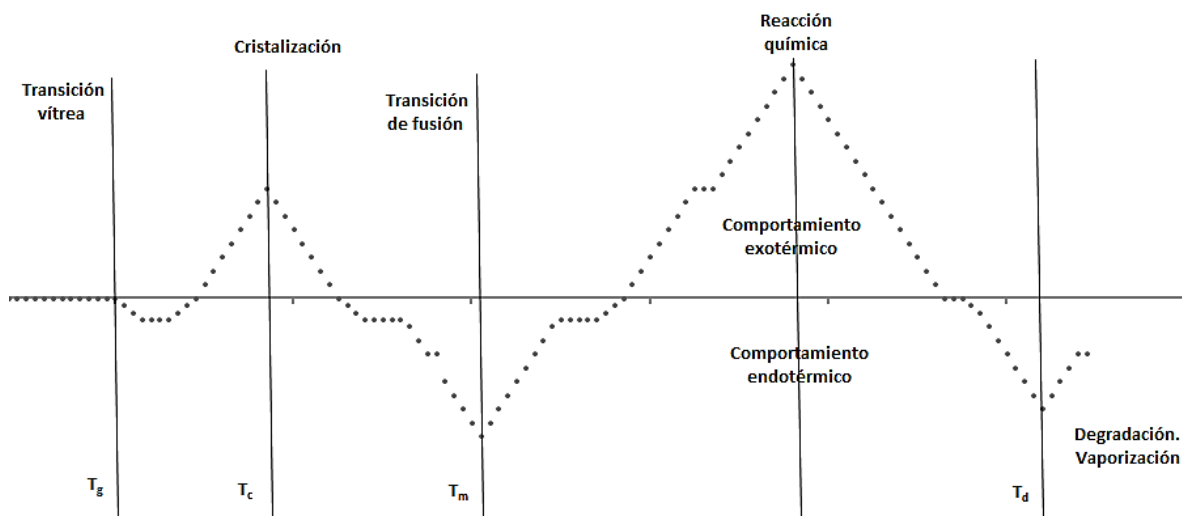


Diagrama 5. Cambios físicos y químicos medibles por DSC.

---

Los cambios físicos más representativos observados mediante este análisis son las siguientes<sup>[31]</sup>:

- $T_g$ = A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares están “congelados”. Sin embargo se llega a una temperatura donde se tienen lugar movimientos de segmentos de las cadenas del polímero, aumentando su flexibilidad, haciéndose el material más blando. Esta temperatura es conocida como temperatura de transición vítrea.
- $T_c$ = Al calentar lentamente el polímero por encima de su  $T_g$ , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico.
- $T_m$ = Es una temperatura que depende de las fuerzas intermoleculares y de la rigidez y flexibilidad de las cadenas que conforman la estructura; Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero cristalino o semicristalino son dos: a) las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido y b) la rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena. Por tanto, un polímero será tanto más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuantos más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas.

---

## 1.7.4 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES

En cualquier estudio de materiales es necesario realizar un análisis a nivel macroscópico utilizando técnicas como la microscopía<sup>[32]</sup> que se define como el conjunto de métodos destinadas al estudio de objetos que se encuentran fuera del rango de la resolución del ojo humano.

### 1.7.4.1 MICROSCOPIA

Existen dos tipos de microscopía:

- a) Microscopía óptica la cual es la más simple donde el microscopio utilizado puede ser de luz transmitida, utilizado para aquellos materiales en los que se pueden realizar cortes de capas muy finas que dejan pasar la luz visible, o de luz reflejada en caso de materiales muy opacos<sup>[33]</sup>.

Este tipo microscopía ayuda a observar las características físicas de ciertos compuestos, en el caso de monocristales, conocer el hábito cristalino presente.

- b) Microscopía electrónica la cual se subdivide en:

- 1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) donde se produce una imagen en dos dimensiones de una sección ultra delgada debido a que un haz de electrones atraviesa la muestra. Los grados de interacción entre los electrones y metales pesados afecta la energía cinética de los electrones que son colectados por un plato fluorescente. La variación de la intensidad de la luz producida es directamente proporcional a la energía cinética de los electrones y es usada para producir la imagen.

La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de la muestra<sup>[34]</sup>.

- 
2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) donde las imágenes son producidas por radiaciones emitidas o reflejadas por la muestra del mismo lado que recibe el haz electrónico de manera que sólo es observable la superficie del cuerpo opaco. Este tipo de microscopía se utiliza para obtener una imagen en tercera dimensión. La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo<sup>[34]</sup>.
  
  3. Microscopía de fuerza atómica que genera la imagen de la superficie del objeto sin necesidad de vacío por lo que a diferencia de la (SEM) se puede operar con muestras en contacto con el ambiente e inclusive inmersas en algún tipo de fluido<sup>1</sup>. Esta microscopia permite realizar el análisis topográfico y mecánico de todo tipo de materiales (conductores y no conductores) a nivel de escala nanométrica<sup>[34]</sup>.

---

**CAPÍTULO 2**

**PARTE**

**EXPERIMENTAL**

---

## **EQUIPOS EMPLEADOS EN LOS DIFERENTES ANÁLISIS**

### **PUNTO DE FUSIÓN**

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

### **ESPECTROSCOPIA FT-IR**

Para las mediciones de la espectroscopia 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<sup>-1</sup>. Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

### **ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C**

Todos los espectros de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C se registraron en un espectrómetro NMR Mercury-300BB de 300 MHz. En cada análisis fueron pesados aproximadamente 0.012 g de muestra y se utilizó un disolvente deuterado adecuado. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

### **CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

Los termogramas se registraron en un equipo DSC METTLER TOLEDO Thermal Analysis (STARe System) conectado a un sistema de enfriamiento con flujo de nitrógeno con una velocidad de 30 mL/min. Facultad de Ingeniería química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

### **MICROSCOPIA ÓPTICA**

Se utilizó un microscopio Axio Scope.A1 equipado con una cámara Axiocam MRC. Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

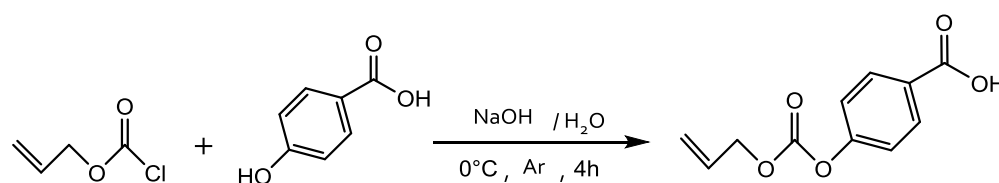
---

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los datos de difracción fueron colectados a 180 K en un difractómetro Oxford-Gemini-Atlas, usando radiación de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), siguiendo el procedimiento estándar<sup>[35]</sup>. Los efectos de absorción fueron corregidos usando una corrección de absorción numérica analítica con un modelo de cristal multifacético y <sup>[36]</sup> las estructuras se resolvieron y refinaron utilizando los programas SHELX sin restricciones<sup>[37]</sup>. En ese compuesto, los átomos OH fueron encontrados en un mapa de diferencias y se refinaron libremente. Los átomos de H unidos a los átomos de C fueron colocados en posiciones calculadas y refinados. Los parámetros de desplazamiento isotrópico de átomos de H se definieron como Uiso (H) = 1.2Ueq (átomo portador) para grupos CH y OH y Uiso (H) = 1.5Ueq para grupos metilo. Centro de Química, adscrito al instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

## 2.1 SÍNTESIS DEL ÁCIDO 4-ALILCARBONATO BENZOICO (Ac. 4ACBz)

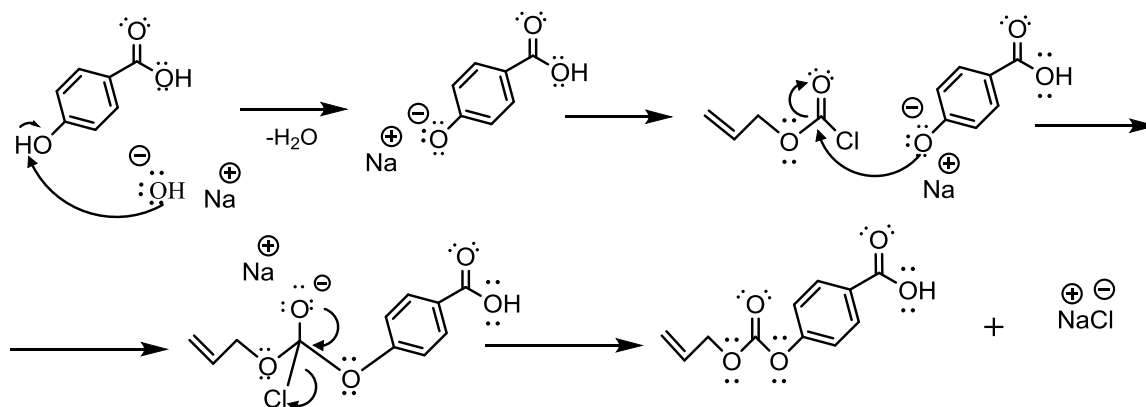
La reacción de síntesis realizada fue entre el cloroformiato de alilo (CFA) y el ácido 4-hidroxibenzoico (Ac. 4ACBz) en presencia de hidróxido de sodio en medio acuoso con atmosfera inerte (Argón) de acuerdo con la literatura<sup>[19]</sup>. El mecanismo de reacción indicado en el esquema 11 confirma que la reacción es una sustitución nucleofílica  $S_N2$  ya que consiste en el ataque del nucleófilo al carbono que contiene el grupo saliente. Al mismo tiempo que ataca el nucleófilo se produce la ruptura del enlace carbono-halógeno, obteniéndose el producto final<sup>[32]</sup>.



Esquema 10. Reacción general. Síntesis de monómero Ac. 4ACBz.

Tabla 1. Reactivos empleados para la síntesis del monómero Ac. 4ACBz.

	Fórmula	Estado de agregación	Peso molecular (g/mol)	Cantidad (g)	Pureza (%)
Ácido p-hidroxibenzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Sólido	138.12	17.54	99
Cloro formiato de alilo	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	Líquido	120.53	22.89	98.6
Hidróxido de sodio	NaOH	Sólido	39.99	10.06	98.6



Esquema 11. Mecanismo de la reacción de síntesis del monómero Ac. 4ACBz.

## METODOLOGÍA

Se adicionaron 85 mL de agua mientras el sistema de reacción se desgasificaba por medio de una bomba de vacío Edwards modelo E2M07 ( $3.9 \times 10^{-2}$  Torr), esto para eliminar el exceso de oxígeno presente debido a que el reactivo CFA se oxida muy fácilmente. Se conectó una trampa de sosa (a). Posteriormente se hizo pasar el flujo de Argón para que el sistema se encontrara en atmósfera inerte.

Después del periodo de desgasificación, se añadió el ácido p-hidroxibenzoico (Ac. pHBz) y finalmente el hidróxido de sodio. Los reactivos empleados se utilizaron tal cual fueron recibidos. La agitación se mantuvo hasta que todo el sólido fue disuelto.

El sistema fue colocado dentro de un baño de hielo, debido a que la reacción entre el Ac. pHBz y el CFA es muy exotérmica. Se adicionaron 22mL de CFA mediante un goteo lento manteniendo la agitación constante durante 15 minutos. La reacción tuvo una duración de aproximadamente 4 horas, obteniéndose un sistema bifásico (Líquido-Sólido).

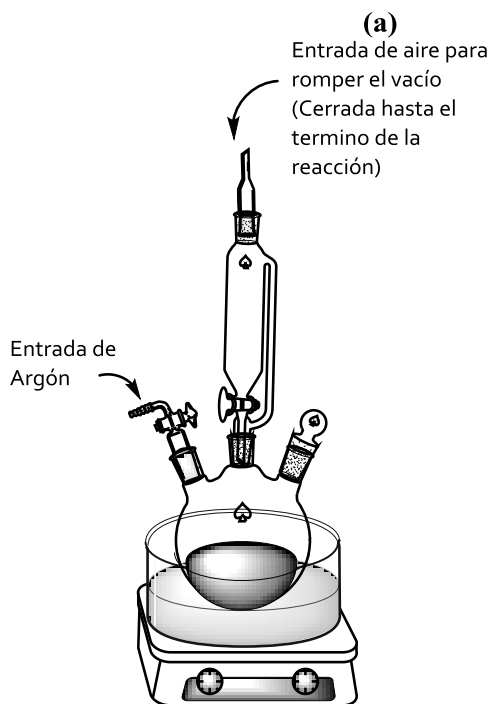


Figura 4. Sistema de reacción para la síntesis del monómero Ac. 4ACBz.

**Tabla 2. Rendimiento bruto del producto Ac. 4ACBz.**

<b>Compuesto</b>	<b>Ácido p-hidroxibenzoico</b>	<b>Hidróxido de sodio</b>	<b>Cloroformiato de alilo</b>	<b>Ac. 4ACBz (teórico)</b>	<b>Ac. 4ACBz (experimental)</b>
<b>P.M. (g/mol)</b>	138.12	39.997	120.53	222.13	222.13
<b>Masa (g)</b>	17.54	10.06	22.89	28.192 (100%)	12.1 (43.06%)
<b>No. De mol (mol)</b>	0.127	0.253	0.216	0.126	0.054

## **PURIFICACIÓN**

Debido al exceso de CFA, una vez que el monómero obtenido se extrajo del sistema de reacción, se procedió a lavarlo con 2 alícuotas de 80 mL de agua a 60 ° C y 2 de 50 mL de Hexano a 40 °C; al término de la correspondiente filtración el producto se secó en una estufa de vacío acoplada con una trampa de nitrógeno líquido durante 1 hora a una temperatura de 67° C y presión reducida (30 mmHg).

Una vez finalizada la etapa de secado, se utilizó la técnica de extracción continua en soxhlet para la purificación del monómero obtenido. Primero se realizó una extracción con 200 mL de hexano. El sólido extraído es recuperado y enseguida el soxhlet se vuelve a montar el sistema para realizar una segunda extracción con 200 mL de agua. En el agua extraída se formaron monocristales, los cuales fueron filtrados, secados y caracterizados. Se recuperó 12.1 g de producto bruto.

**Tabla 3. Rendimiento del Ac. 4ACBz purificado.**

<b>Compuesto</b>	<b>Peso bruto (g)</b>	<b>Rendimiento bruto (%)</b>	<b>Peso purificado (g)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>Ac. 4ACBz</b>	12.1	43.06	4.8821	17.37

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DEL Ac. 4ACBz

### 2.2.1 DETERMINACIÓN DE PUNTO DE FUSIÓN DEL Ac. 4ACBz

El monómero obtenido fundió a presión atmosférica en un rango de 131-132 °C con un intervalo cerrado de temperatura de un grado, por lo que se infiere que el compuesto se encuentra puro.

### 2.2.2 SOLUBILIDAD DEL Ac. 4ACBz

Tabla 4. Prueba de solubilidad del Ac. 4ACBz.

SOLVENTE	SOLUBLE	INSOLUBLE*	PARCIALMENTE SOLUBLE
Agua			✓ (T=100 °C)**
Etanol		✓	
Metanol		✓	
Acetona			✓ (Calentamiento ligero)
Diclorometano	✓		
Cloroformo	✓		
Benceno		✓	
Acetato de etilo	✓		
THF		✓	
Éter etílico		✓	
Hexano			✓ (T=86 °C)**
Éter de Petróleo		✓	
Et-OH/Acet-Et (50-50)		✓	
Acetona/CHCl <sub>3</sub> (60-40)	✓		
Et-OH/ Diclorometano(50-50)	✓		
Et-OH/ CHCl <sub>3</sub> (50-50)			✓ (Calentamiento ligero)
Et-OH/ Acetona(50-50)	✓		

\*A temperatura ambiente ~21°C.

\*\*Método de extracción por Soxhlet.

---

### 2.2.3 ANÁLISIS FT-IR DEL Ac. 4ACBz

La figura 5 muestra el espectro IR del Ac. 4-Alilcarbonatobenzoico, pudiendo apreciar las siguientes bandas de absorción:

- 3099  $\text{cm}^{-1}$ . Sobretono del carbono  $\text{sp}^2$  del grupo aromático.
- 2988  $\text{cm}^{-1}$ . Sobretono del metileno del grupo alílico. Estiramiento antisimétrico y simétrico.
- 1761  $\text{cm}^{-1}$ . Banda intensa de absorción por el estiramiento del enlace del grupo carbonilo del grupo carbonato.
- 1689  $\text{cm}^{-1}$ . Banda intensa de absorción por alargamiento del grupo carbonilo del ácido unido a un aromático.
- 1605  $\text{cm}^{-1}$ . Banda del doble enlace por vibración fuera del plano del anillo aromático ( $\delta_{\text{oop}}$ ).
- 1428  $\text{cm}^{-1}$ . Sobretono por flexión del grupo  $-\text{C}-\text{OH}$ .
- 1366  $\text{cm}^{-1}$ . Sobretono que confirma la presencia del  $\text{CH}_2$ ; flexión tipo tijera del enlace.
- 1208  $\text{cm}^{-1}$ . Banda fuerte de absorción por alargamiento de C-O.
- 1160  $\text{cm}^{-1}$ . Banda de estiramiento antisimétrico del enlace  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ .
- 9967  $\text{cm}^{-1}$ . Banda media de deformación por flexión fuera del plano del enlace  $=\text{CH}_2$  ( $\delta_{\text{oop}}$ ).
- 934  $\text{cm}^{-1}$ . Banda fuerte de deformación que confirma la presencia del enlace C-O-H.
- 773  $\text{cm}^{-1}$ . Banda media de flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición para.

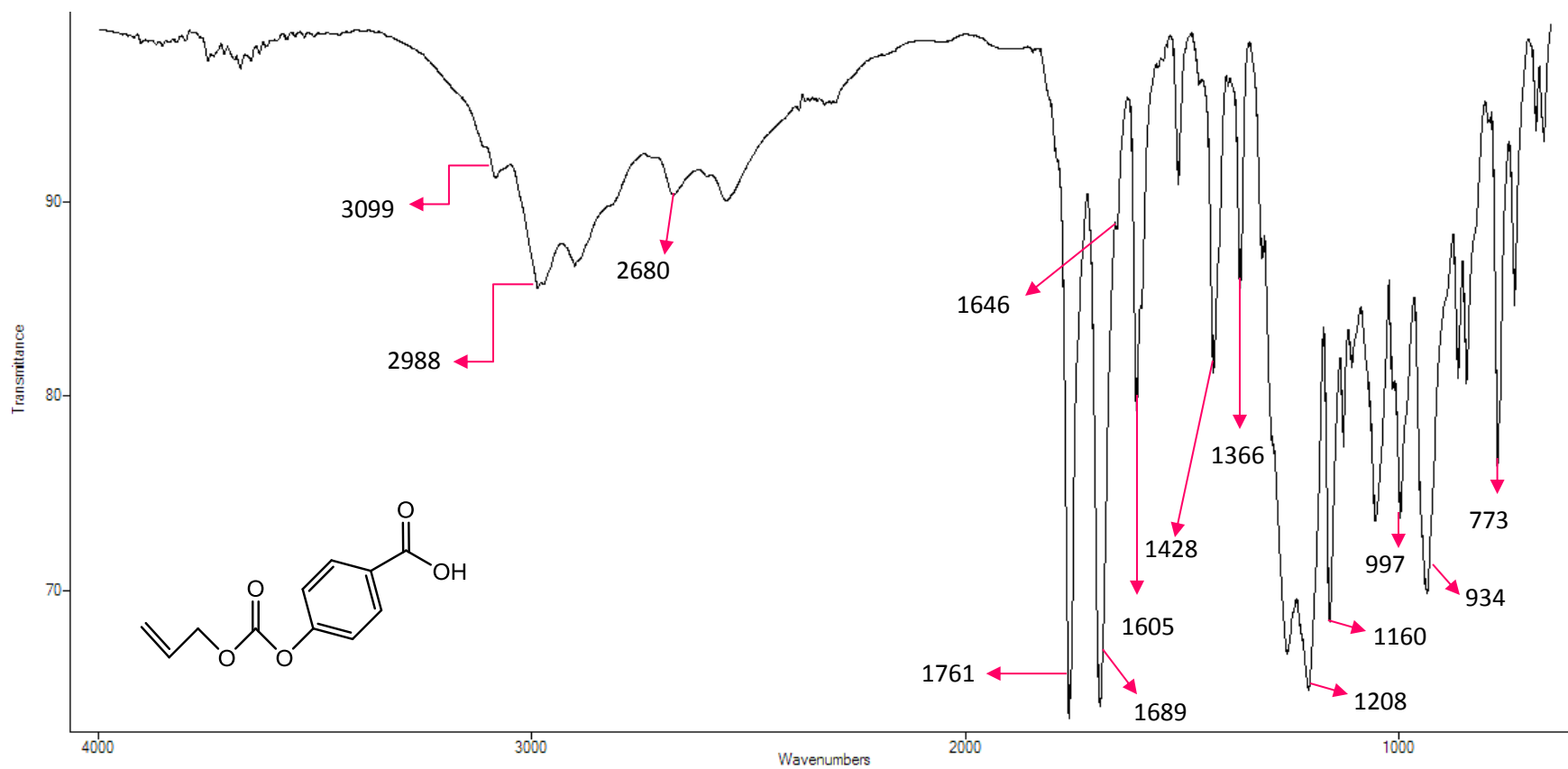
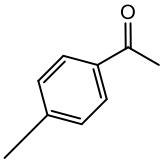
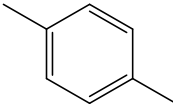


Figura 5. Espectro IR del monómero Ac. 4ACBz (muestra en polvo).

Tabla 5. Comparación valores experimentales y reportados IR.

Grupo funcional	$\nu$ experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ reportada en la bibliografía ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[19]</sup>
=C-H	Banda de menor intensidad en $3099 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente al alilo terminal.	Banda corta de $3100$ a $3000 \text{ cm}^{-1}$ .
-CH <sub>2</sub> -	Banda corta en $2988 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda corta de $2990$ a $2850 \text{ cm}^{-1}$ .
-O-CO-O-	Banda intensa en $1760.95 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda intensa en $1770 \text{ cm}^{-1}$ .
	Banda intensa en $1690 \text{ cm}^{-1}$	Banda intensa en $1710$ a $1690 \text{ cm}^{-1}$ .
-C-OH	Banda en $1428 \text{ cm}^{-1}$	Banda en $1440$ - $1400 \text{ cm}^{-1}$ .
-C-O-	Banda intensa en $1208 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda intensa en $1280$ a $1150 \text{ cm}^{-1}$ .
-C-O-C-	Banda de $1160 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda de intensidad media en $1150$ a $1070 \text{ cm}^{-1}$ .
=CH <sub>2</sub>	Banda de intensidad media en $997 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda de intensidad media en $1000$ a $950 \text{ cm}^{-1}$ .
-C-O-H	Banda intensa en $934 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda de intensidad media en $950$ a $900 \text{ cm}^{-1}$ .
	Banda de intensidad media en $773 \text{ cm}^{-1}$ .	Banda de intensidad media en $830$ a $810 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2.4 ANÁLISIS RMN $^1\text{H}$ DEL Ac. 4ACBz

Los desplazamientos químicos de los protones registrados para el monómero correspondiente en DMSO-D son los siguientes:

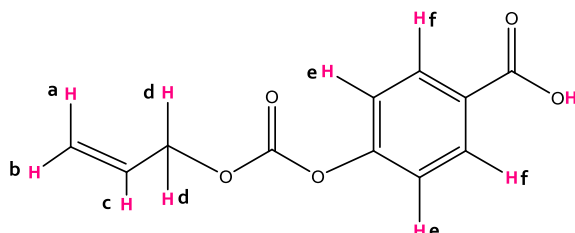


Tabla 6. Interpretación del espectro RMN  $^1\text{H}$  del monómero Ac. 4ACBz.

Átomo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración
Ha	5.32	doblete	1
Hb	5.31	doblete	1
Hc	6.0	quintuplete	1
Hd	4.8	doblete	2
He	7.3	doblete	2
Hf	8.0	doblete	2

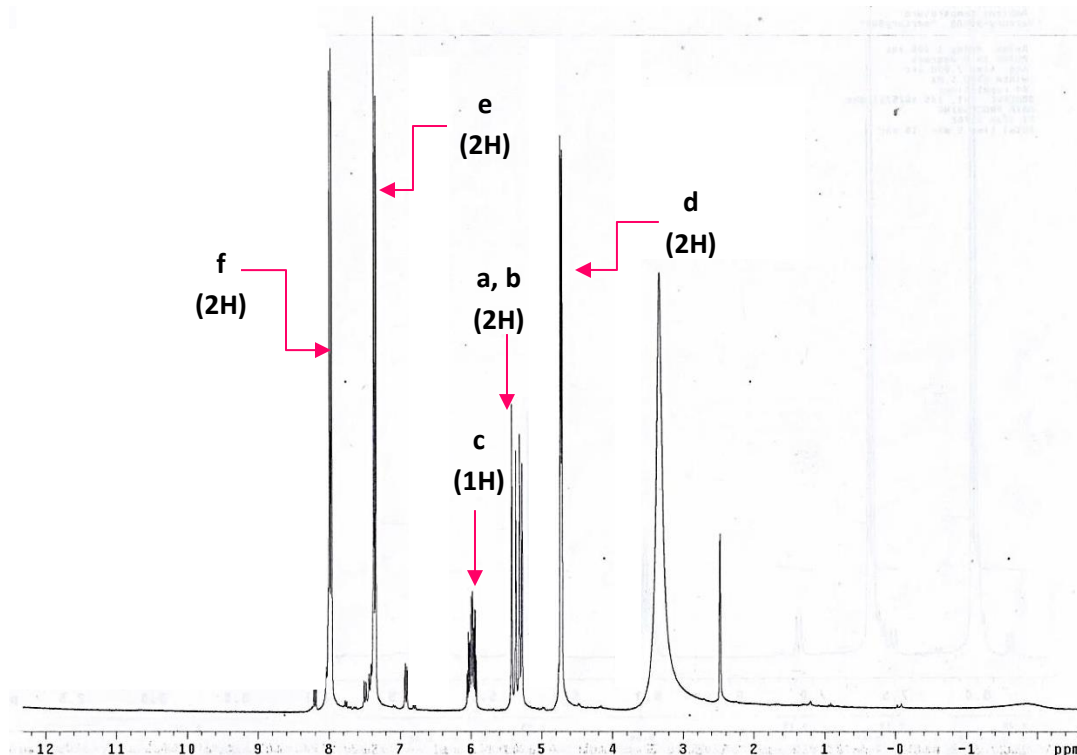


Figura 6. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del monómero Ac. 4ACBz (300 MHz, DMSO-D).

## 2.2.5 ANÁLISIS RMN <sup>13</sup>C DEL Ac. 4ACBz

Los desplazamientos químicos de los carbonos registrados para el monómero correspondiente en DMSO son los siguientes:

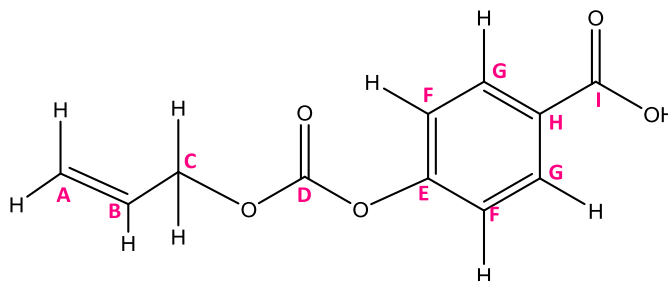


Tabla 7. Interpretación del espectro RMN <sup>13</sup>C del monómero Ac. 4ACBz.

Átomo	$\delta$ (ppm)	# Carbonos
A	119.07	1
B	131.66	1
C	69.005	1
D	154.20	1
E	154.20	1
F	121.47	2
G	131.02	2
H	127.00	1
I	163.87	1

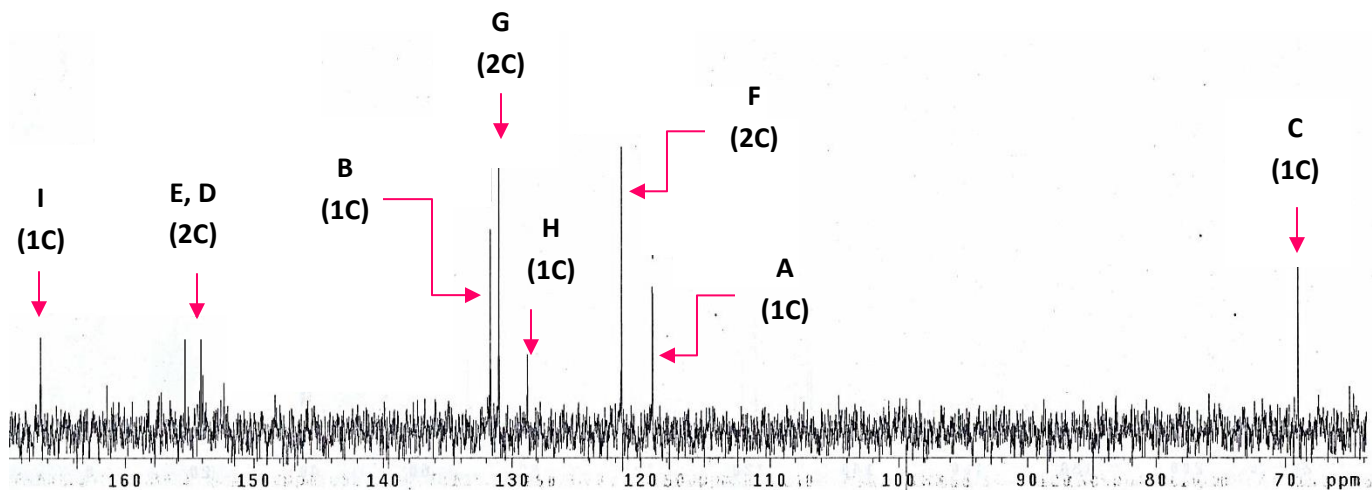


Figura 7. Espectro RMN <sup>13</sup>C del monómero Ac. 4ACBz (300 MHz, DMSO-D).

## 2.2.6 MICROSCOPIA ÓPTICA Y SEM DEL MONOCRISTAL Ac. 4ACBz

El hábito cristalino es la forma externa característica de un cristal aislado o agregados de cristales, siendo influenciado por las condiciones de formación y la estructura cristalina.

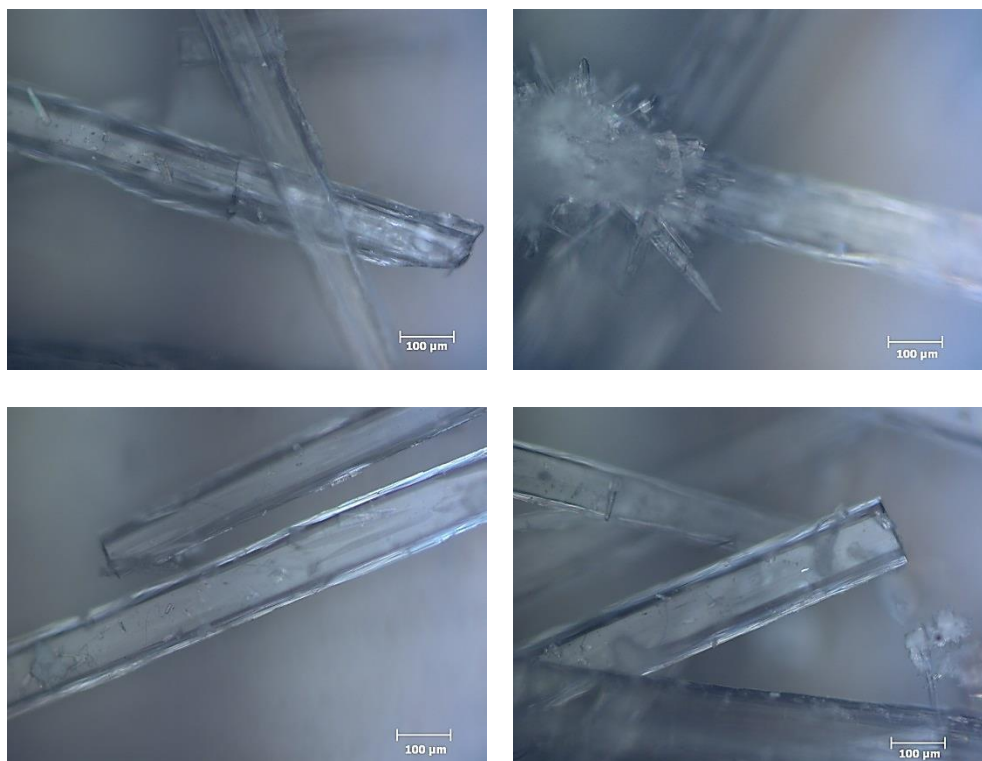


Figura 8. Cristales observados por microscopía óptica (100 µm)

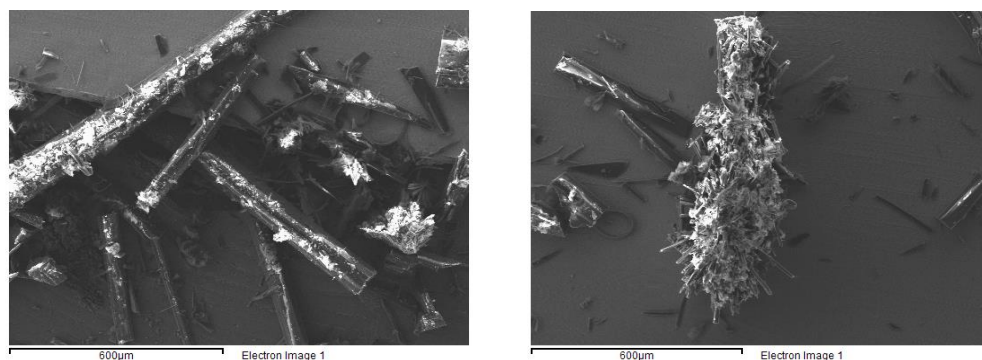


Figura 9. Superficie de cristales SEM (600 µm)

Se observan cristales delgados en forma de aguja reconociendo que algunos se encuentran agrupados en haces y otros solitarios, son rígidos y frágiles, concluyendo que el hábito cristalino presente es acicular.

## 2.2.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL AC.4ACBz

Las curvas calorimetricas obtenidas muestran la variación de energía o la variación de potencia en un programa térmico. A partir de ellas podemos obtener datos como la pureza del compuesto y el punto de fusión.

El punto de fusión obtenido es de 134.96 y la T<sub>g</sub>, que es la temperatura ideal para trabajar con un compuesto, es de 88.96°C; dichos cambios son procesos endotermicos ya que es necesario que la muestra absorba energía para que se realicen. Los datos arrojados de esta curva nos corroboran que el compuesto obtenido es adecuado para realizar las reacciones de polimerización y que la técnica de purificación empleada fue la idonea ya que la pureza obtenida fue del 97%.

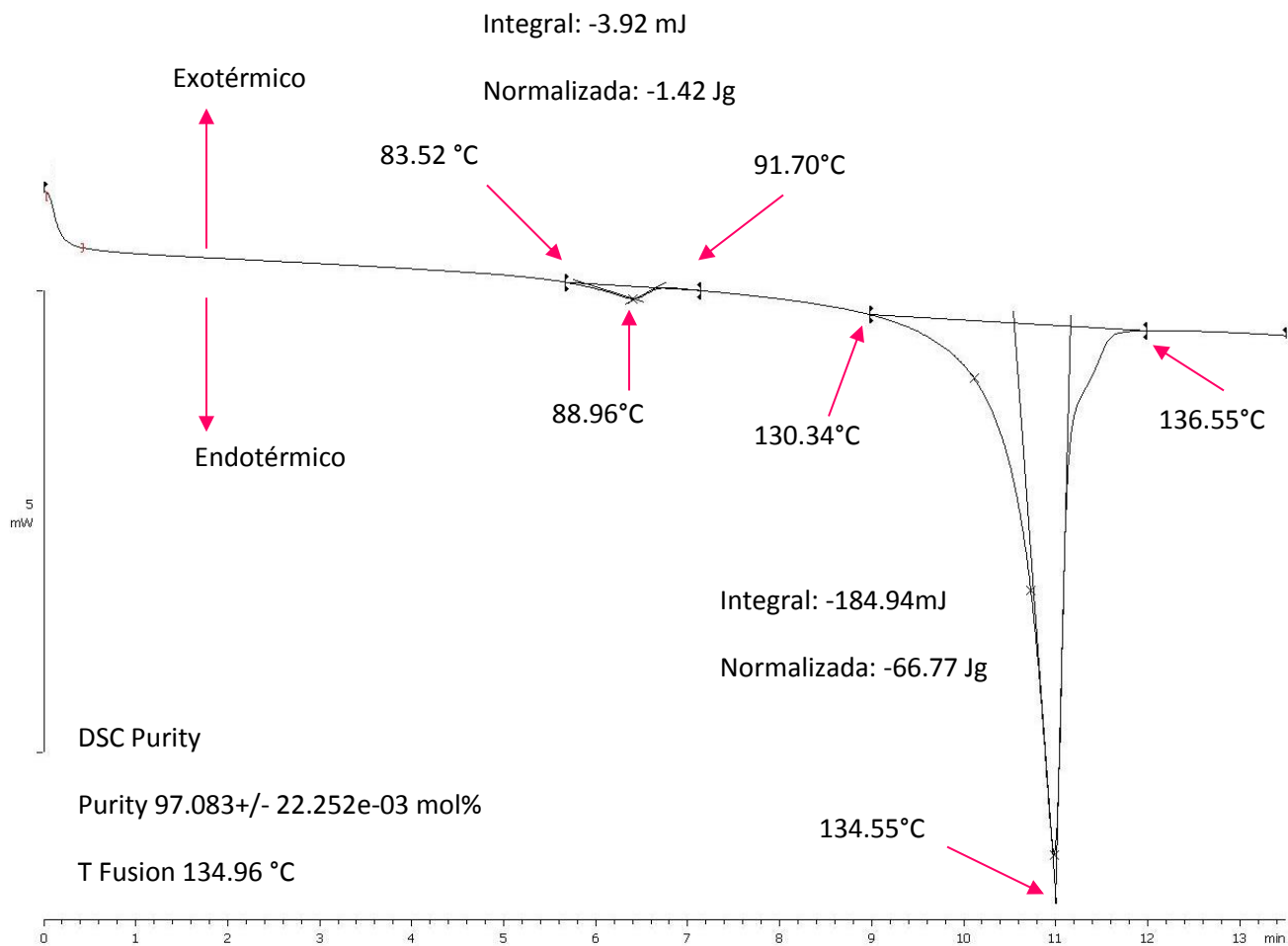


Figura 10. Curva DSC del Ac.4ACBz (segundo calentamiento).

## 2.2.8 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL MONOCRISTAL AC.4ACBz

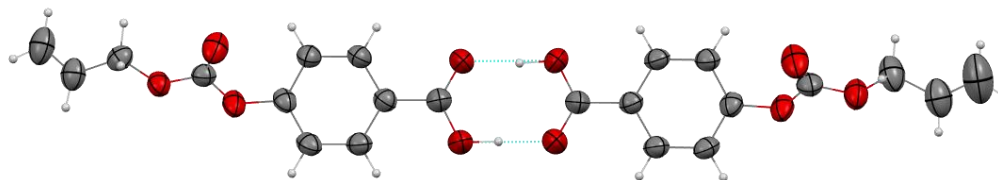


Figura 11. Estructura del monómero Ac. 4ACBz.

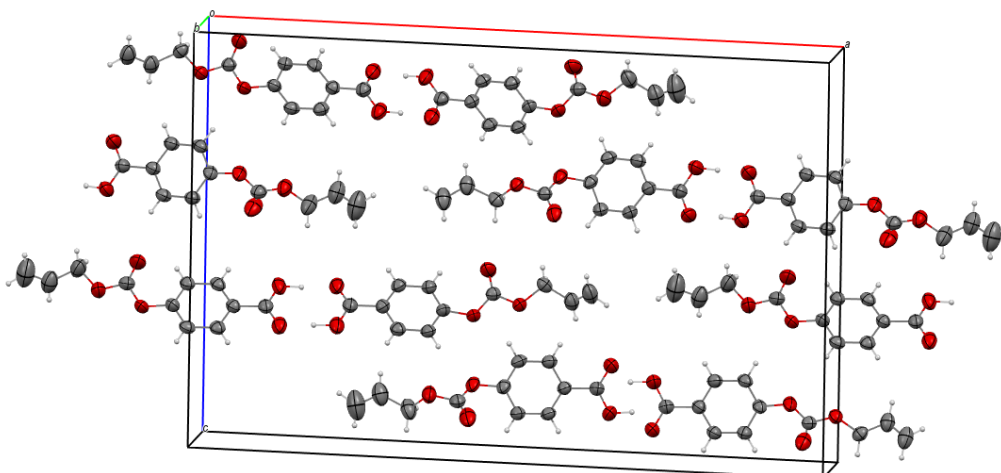


Figura 12. Empaquetamiento de la estructura cristalina del monómero Ac. 4ACBz.

Tabla 8. Puentes de hidrogeno en el Ac. 4ACBz.

D- H $\cdots$ A	D-H	H-A	D $\cdots$ A	D-H $\cdots$ A
O1-H1 $\cdots$ O4 <sup>1</sup>	1.05	1.56	2.606	177(7)
O3-H2 $\cdots$ O2 <sup>2</sup>	1.02	1.60	2.611	174(5)

Tabla 9. Información de la estructura cristalina del monómero Ac. 4ACBz.

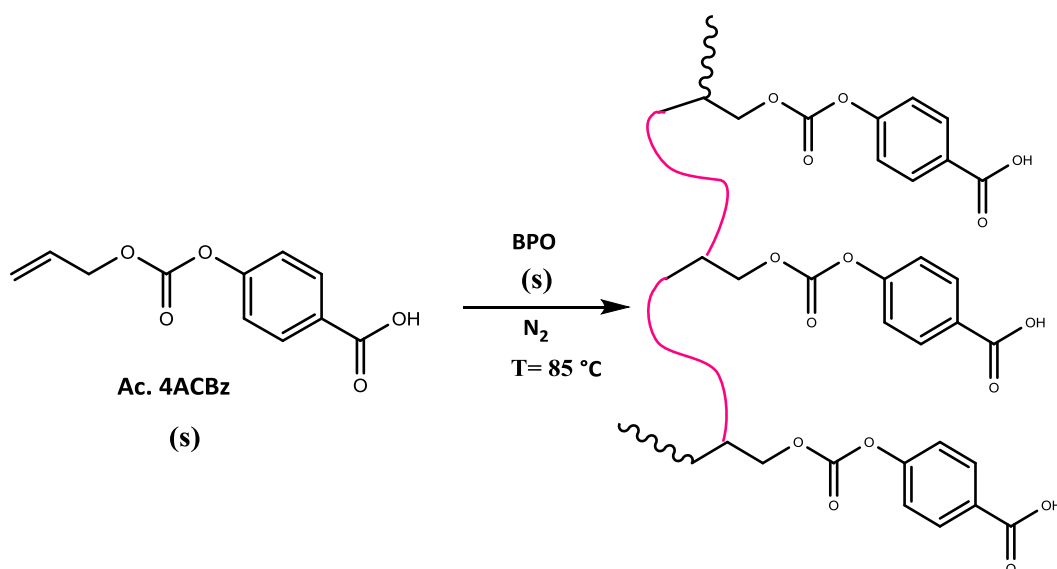
Identification code	MONOACPZ_180_3_Cu
Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	222.19
Temperature/K	180.00(10)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pn2 <sub>1</sub> a
a/Å	29.1554(12)
b/Å	3.8800(2)
c/Å	19.1247(7)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	90
$\gamma$ /°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	2163.45(16)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.364
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.930
F(000)	928.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.5715 × 0.1945 × 0.076
Radiation	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54184)
2 $\theta$ range for data collection/°	6.062 to 148.386
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 36, -3 ≤ k ≤ 4, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	14795
Independent reflections	3665 [R <sub>int</sub> = 0.0439, R <sub>sigma</sub> = 0.0348]
Data/restraints/parameters	3665/2/297
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.058

## 2.3 POLIMERIZACIONES

Tanto para la homopolimerización (Esquema 12 y 13) como la copolimerización (Esquema 14 y 15) del monómero Ac. 4ACBz la técnica empleada fue la polimerización en masa donde los monómeros son mezclados directamente con el iniciador a la temperatura a la adecuada de tal forma que se favorezca la reactividad de los grupos funcionales.

La temperatura de reacción debe ser menor que la temperatura de descomposición de los monómeros.

### 2.3.1 HOMOPOLIMERIZACIÓN DEL Ac. 4ACBz

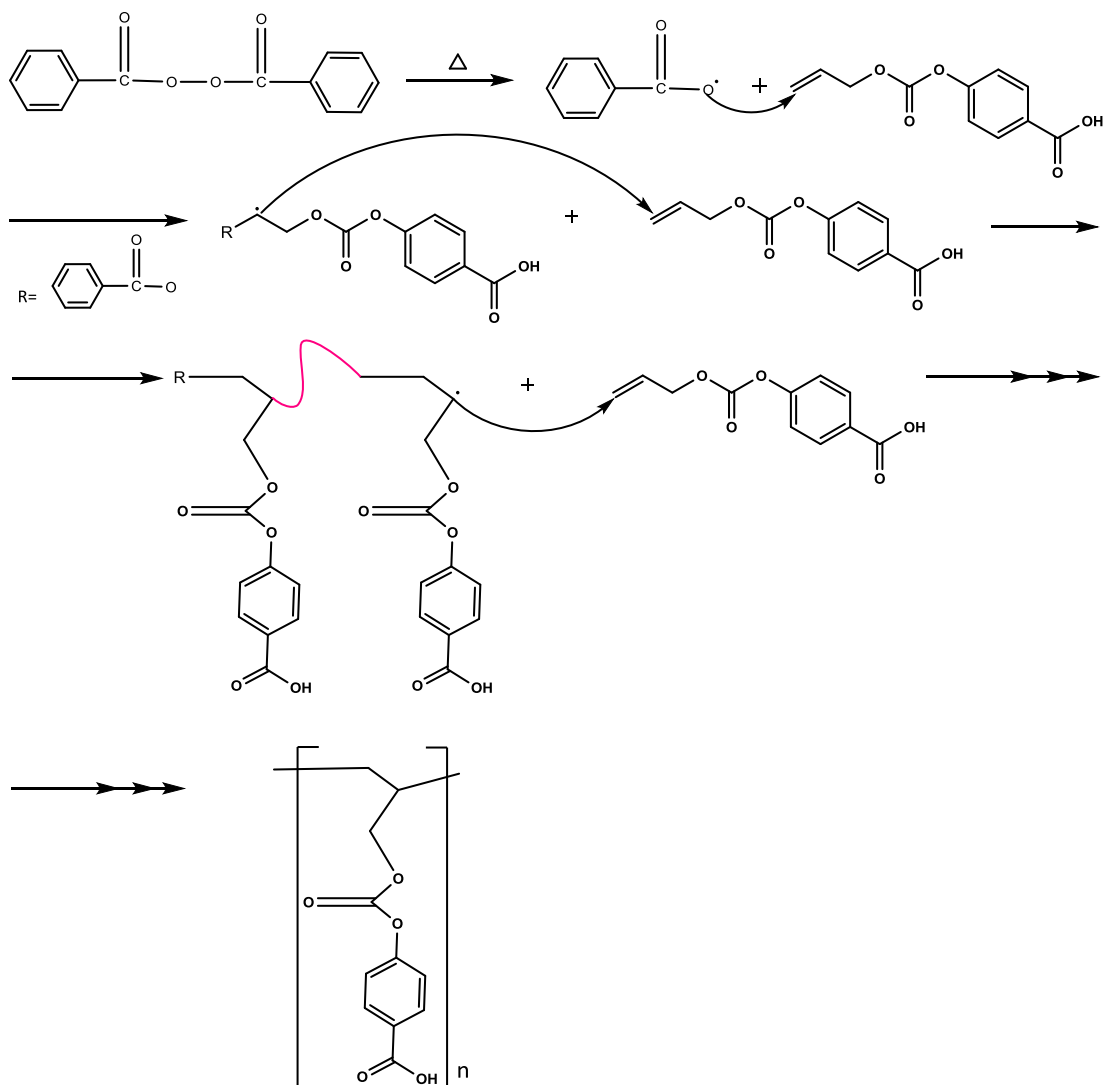


Esquema 12. Reacción global de homopolimerización.

Tabla 10. Reactivos utilizados en la homopolimerización.

	Fórmula	Estado de agregación	Peso molecular (g/mol)	Cantidad (mg)	Cantidad (mol)	Pureza (%)	Marca
Monómero Ac. 4ACBz.	$C_{11}H_{10}O_5$	Sólido	222.13	100	$4.50 \times 10^{-4}$	97*	Sintetizado anteriormente
Peróxido de benzoilo.	$C_{14}H_{10}O_4$	Sólido	242.23	6.10	$2.51 \times 10^{-5}$	97	Aldrich

\*Pureza determinada por  $^1\text{H-RMN}$  y DSC.



Esquema 13. Mecanismo de reacción de la homopolimerización.

## METODOLOGÍA

La homopolimerización en masa del monómero Ac. 4ACBz se realizó en un matraz de bola de 25 mL. La preparación del medio de reacción fue la siguiente:

Se adicionaron en el matraz 100 mg del monómero y 6.10 mg del iniciador, BPO. Posteriormente se montó un sistema en el cual se tuviera una entrada de N<sub>2</sub> con un flujo constante y una salida de este mismo. El sistema se coloca en un baño de aceite a temperatura de 85° C durante un lapso de 24 horas.

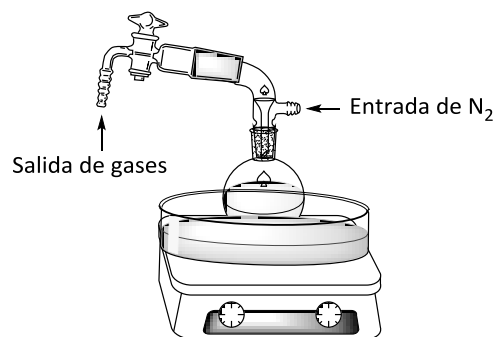


Figura 13. Sistema de reacción para la homopolimerización.

## RENDIMIENTO

Tabla 11. Rendimiento en bruto de la homopolimerización.

Compuesto	REACTIVOS		PRODUCTOS	
	Ac. 4ACBz	Peróxido de benzoilo (BPO)	Poli(Ac. 4ACBz) (teórico)	Poli(Ac. 4ACBz) (experimental)
Masa (mg)	100	6.10	100	85

## PURIFICACIÓN

Una vez terminada la síntesis se realizó la purificación correspondiente al polímero obtenido. Como referencia se considera la solubilidad de monómero y así como la solubilidad del polímero.

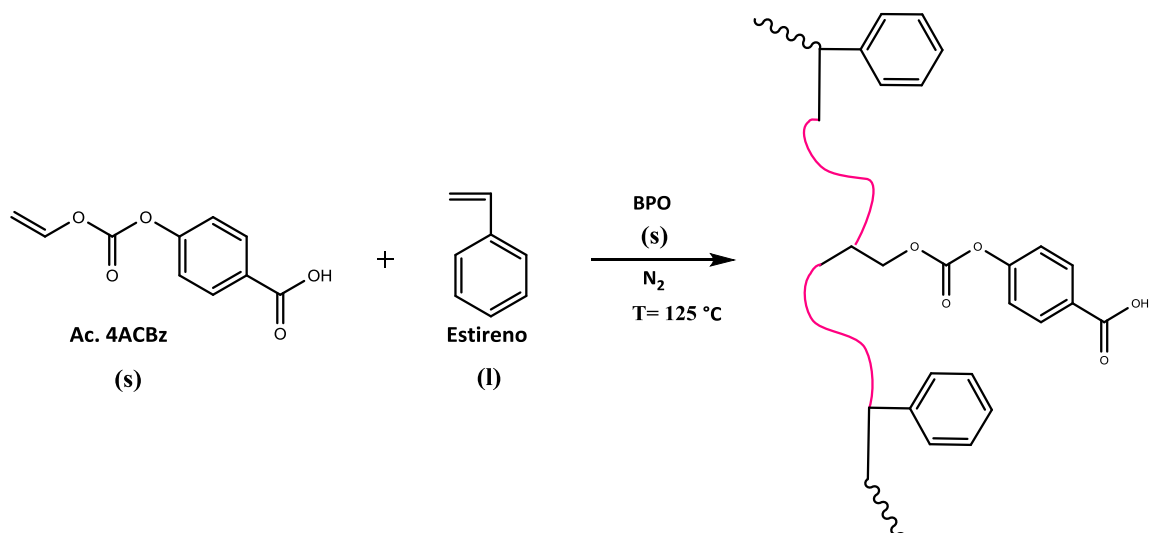
Se utilizó acetona ya que el monómero es parcialmente soluble en este disolvente mientras que nuestro homopolímero es totalmente soluble.

Tabla 12. Rendimiento del homopolímero purificado.

Compuesto	Peso bruto (mg)	Rendimiento (%)	Peso purificado (mg)	Rendimiento (%)
Poli(Ac. 4ACBz)	85	85	54	54

### 2.3.2 COPOLIMERIZACIÓN DEL Ac. 4ACBz / ESTIRENO

Una vez que se probó que el Ac. 4ACBz es un monómero y que homopolimeriza por radicales libres, se procedió a estudiar su copolimerización con un monómero vinílico, en este caso el estireno en el cual es soluble.

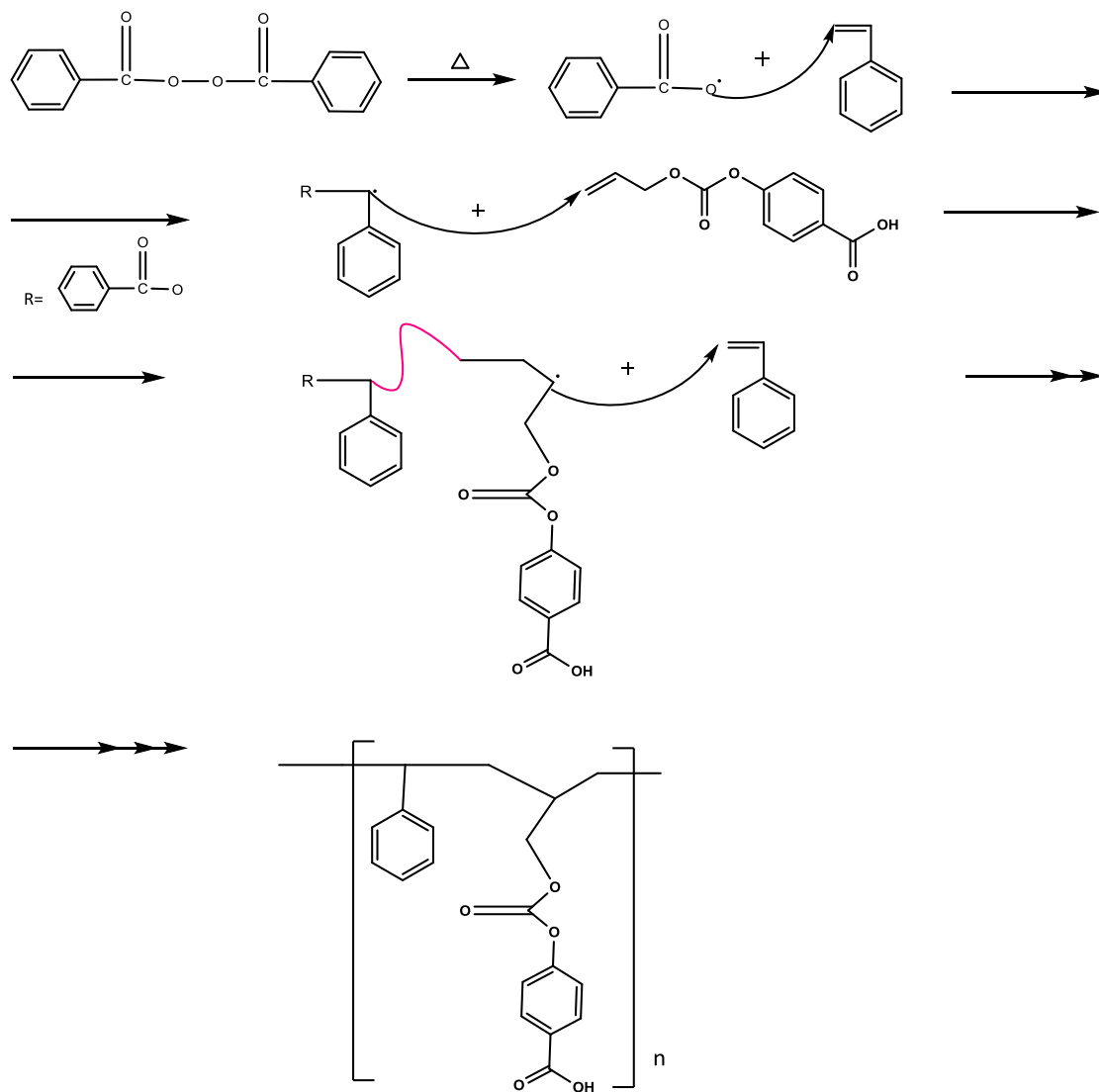


Esquema 14. Reacción global de copolimerización.

Se realizaron copolimerizaciones en masa en las siguientes proporciones de comonómero:

- Ac. 4ACBz -ESTIRENO (10-90).
- Ac. 4ACBz -ESTIRENO (85-15).
- Ac. 4ACBz -ESTIRENO (50-50).

Todas las copolimerizaciones se realizaron con un 5% de BPO.



Esquema 15. Mecanismo copolimerización del Ac. 4ACBz.

## METODOLOGÍA

Las copolimerización en masa del monómero Ac. 4ACBz con estireno se realizó en un matraz de bola de 25 mL.

Se adicionaron en el matraz las cantidades mostradas en la tabla 13 del monómero Ac. 4ACBz, monómero estireno y del iniciador, BPO, así como también 3 mL de diclorometano para formar una solución homogénea de los componentes anteriores. Posteriormente se evaporó el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con vacío. La copolimerización se realizó de manera similar al indicado en la figura 13.

El sistema se mantuvo a una temperatura de  $125^\circ\text{C}$  durante un lapso de 24 horas.

Tabla 13. Cantidades de reactantes utilizadas en las diferentes copolimerizaciones (masa, 5% BPO, 125° C).

Reacción	Ac.4ACBz* C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>		Estireno (IDESA, 98%) C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>			BPO C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		Σ No. De moléculas	f <sub>xA</sub>	f <sub>xS</sub>	
	f <sub>A</sub> (%)	Cantidad (g)	Cantidad (mol)	f <sub>S</sub> (%)	Cantidad (g)	Cantidad (mol)	Cantidad (g)				Cantidad (mol)
CP1	10	0.2017	9.08x10 <sup>-4</sup>	90	1.818	1.74x10 <sup>-2</sup>	0.049	2.02x10 <sup>-4</sup>	1.82x10 <sup>-2</sup>	0.049	0.956
CP2	85	1.003	4.51x10 <sup>-3</sup>	15	0.18	1.72x10 <sup>-3</sup>	0.06	2.47x10 <sup>-4</sup>	6.23x10 <sup>-3</sup>	0.72	0.27
CP3	50	0.5299	2.38x10 <sup>-3</sup>	50	0.5299	5.08x10 <sup>-3</sup>	0.05	2.06x10 <sup>-4</sup>	7.46x10 <sup>-3</sup>	0.319	0.68

\*Sintetizado en el laboratorio, 97% pureza (<sup>1</sup>H-RMN y DSC)

f<sub>A</sub>: Porcentaje del Ac. 4ACBz adicionado al medio de reacción.

f<sub>S</sub>: Porcentaje de estireno adicionado.

f<sub>xA</sub>: Fracción molar del Ac. 4ACBz.

f<sub>xS</sub>: Fracción molar del estireno

## RENDIMIENTO

Tabla 14. Rendimiento bruto obtenido en las copolimerizaciones (24 hrs).

Reacción	Teórico		Experimental	
	Cantidad (g)	Rendimiento (%)	Cantidad (g)	Rendimiento (%)
CP1	2.0197	100	0.3932	19.468
CP2	1.1831	100	0.3752	31.71
CP3	1.0598	100	0.4107	38.75

El rendimiento fue calculado considerando que los monómeros reaccionarían por completo. Por lo que el 100% es igual a la sumatoria de las cantidades en gramos empleadas de cada mon

## PURIFICACIÓN

Una vez concluida la reacción se procedió a la purificación del polímero obtenido mediante lavados con disolventes que pudieran solubilizar la proporción de monómeros que no reaccionaran, seguido de la precipitación del polímero obtenido.

En la reacción CP1 se realizó un lavado previo con acetona, posteriormente se procedió a la disolución total del polímero en 2 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y la precipitación en 5mL de acetato de etilo ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). Una vez obtenido un sólido viscoso se hicieron lavados con metanol.

Los polímeros obtenidos en las reacciones CP2 y CP3 tuvieron un comportamiento diferente al anterior. La disolución de ambos polímeros en bruto se llevó a cabo en DMF y su precipitación en ácido acético diluido (15%). Los lavados posteriores se realizaron con alícuotas de agua hasta observar que el pH de las aguas madres estuviera neutralizado. Sin embargo la disminución considerable del rendimiento en este análisis confirmó que las condiciones empleadas en las reacciones CP2 y CP3 no son las adecuadas.

Tabla 15. Rendimiento de los copolímeros purificados.

Reacción	Clave	Polímero bruto		Polímero purificado	
		Cantidad (g)	Rendimiento (%)	Cantidad (g)	Rendimiento (%)
CP1	NACS1	0.3932	19.468	0.2881	14.26
CP2	NACS2	0.3752	31.71	0.025	2.11
CP3	NACS3	0.4107	38.75	0.0851	8.02

---

**CAPÍTULO 3**

**ANÁLISIS DE**

**RESULTADOS Y**

**DISCUSIÓN**

En este trabajo se reporta la caracterización preliminar del homopolímero NHAC y del copolímero NACS1, obtenido en la reacción CP1.

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL HOMOPOLÍMERO NHAC

#### 3.1.1 SOLUBILIDAD DEL HOMOPOLÍMERO NHAC

Tabla 16. Prueba de solubilidad del NHAC.

SOLVENTE	SOLUBLE	INSOLUBLE
Agua		✓
Etanol		✓
Metanol		✓
Acetona	✓	
Diclorometano		✓
Cloroformo		✓
Éter etílico		✓
Hexano		✓
Éter de Petróleo		✓

#### 3.1.2 ANÁLISIS FT-IR DEL HOMOPOLÍMERO NHAC

En el espectro del homopolímero (Figura 14) se observaron las señales características de  $\nu$  (C=O) del grupo carbonato en  $1760.97\text{cm}^{-1}$ , la  $\nu$  (C=O) unido a un aromático del ácido carboxílico en  $1688.66\text{ cm}^{-1}$ , la  $\nu$  (C-O) en  $1162.98\text{ cm}^{-1}$  y la  $\nu$  (C=C) del anillo aromático en  $1606.13\text{ cm}^{-1}$ . La disminución de la señal de  $\nu$  (C=C) en  $1646\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo alilo corroboraron la polimerización del monómero Ac. 4ACBz.

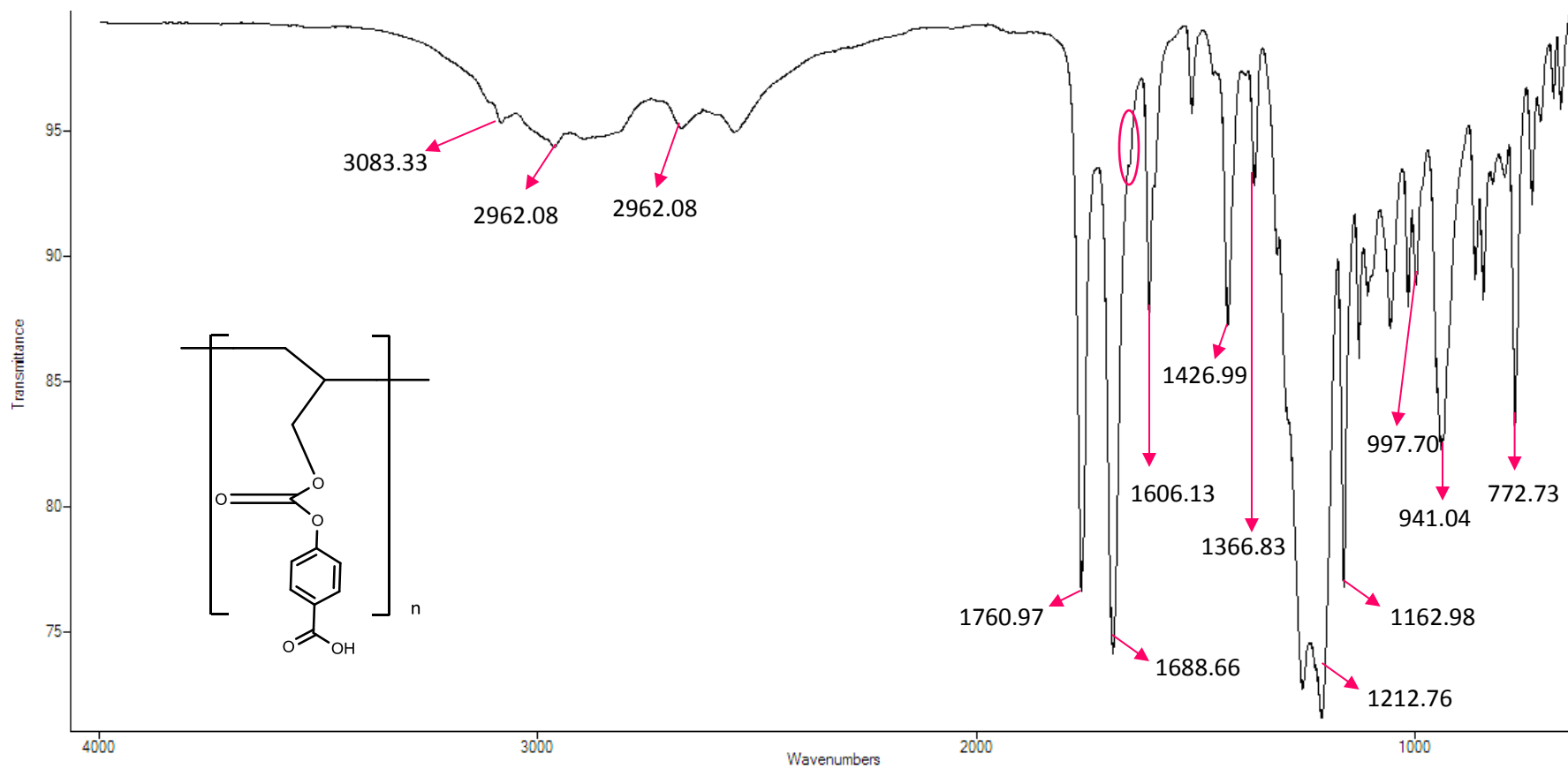


Figura 14. Espectro IR del homopolímero NHAC (muestra en polvo).

### 3.1.3 ANÁLISIS RMN $^1\text{H}$ DEL HOMOPOLÍMERO NHAC.

El desplazamiento químico obtenido en DMSO-D nos arroja la presencia de monómero sin reaccionar por las señales (a') y (b') (ver figura 6).

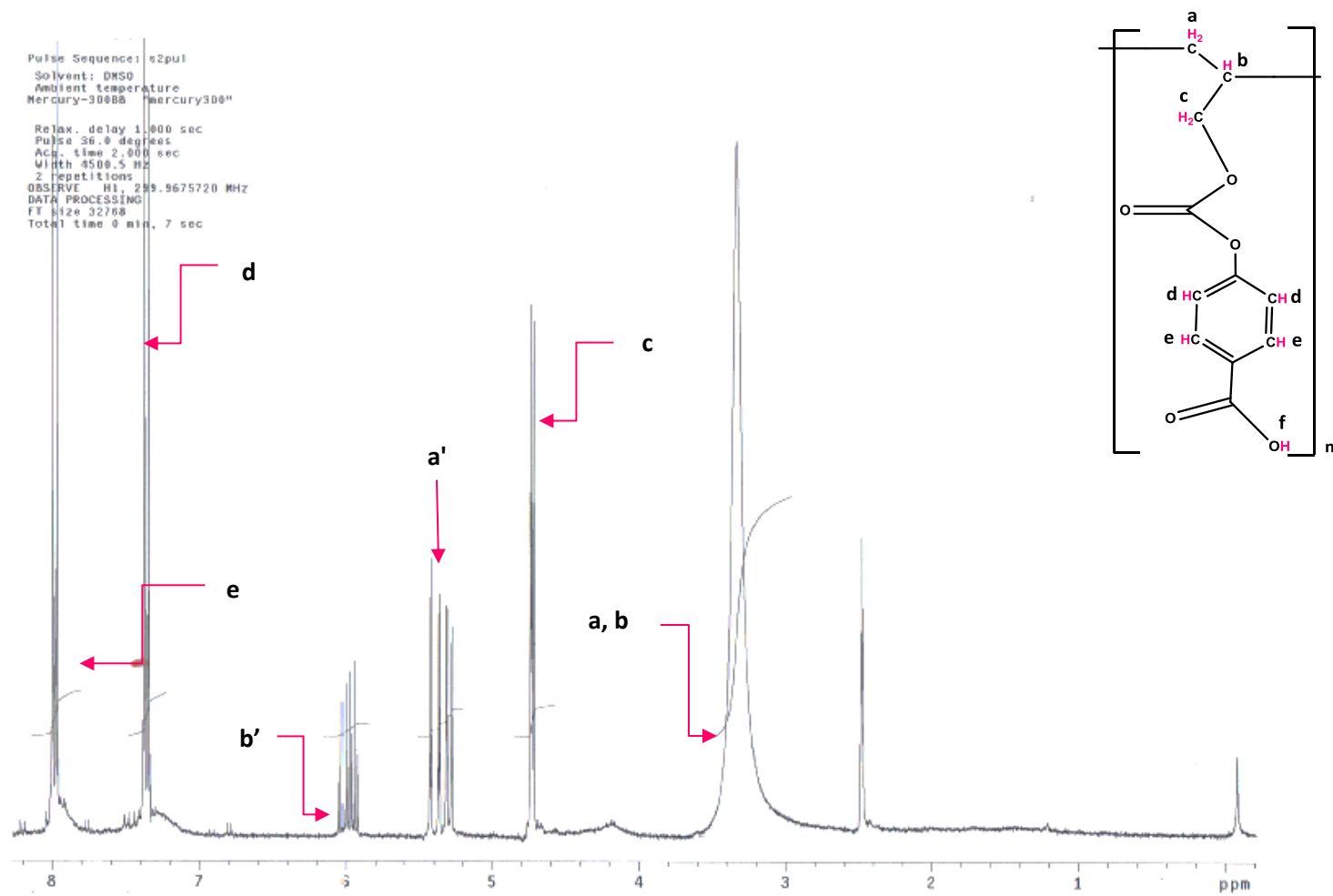


Figura 15. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del homopolímero NHAC (300 MHz, DMSO-D).

### 3.1.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL HOMOPOLÍMERO NHAC

Unas de las propiedades más importantes y características que definen a un polímero es su temperatura de transición vítrea.

La Tg nos proporciona indirectamente la temperatura en el cual puede trabajar o estar expuesto el polímero, por ello la Tg también es conocida como la temperatura de trabajo y el conocimiento de su valor es de vital importancia en la fase de diseño.

El polímero obtenido muestra una Tg (102.14 °C) mucho menor a la de los policarbonatos comerciales (~150° C) debido a las cadenas laterales que posee el polímero estudiado; por lo que el producto sintetizado es quebradizo y no fluye a temperatura ambiente. Así también podemos observar un pico de fusión, por lo que el homopolímero obtenido podría ser un polímero semicristalino o estar contaminado con el monómero cristalino Ac. 4ACBz.

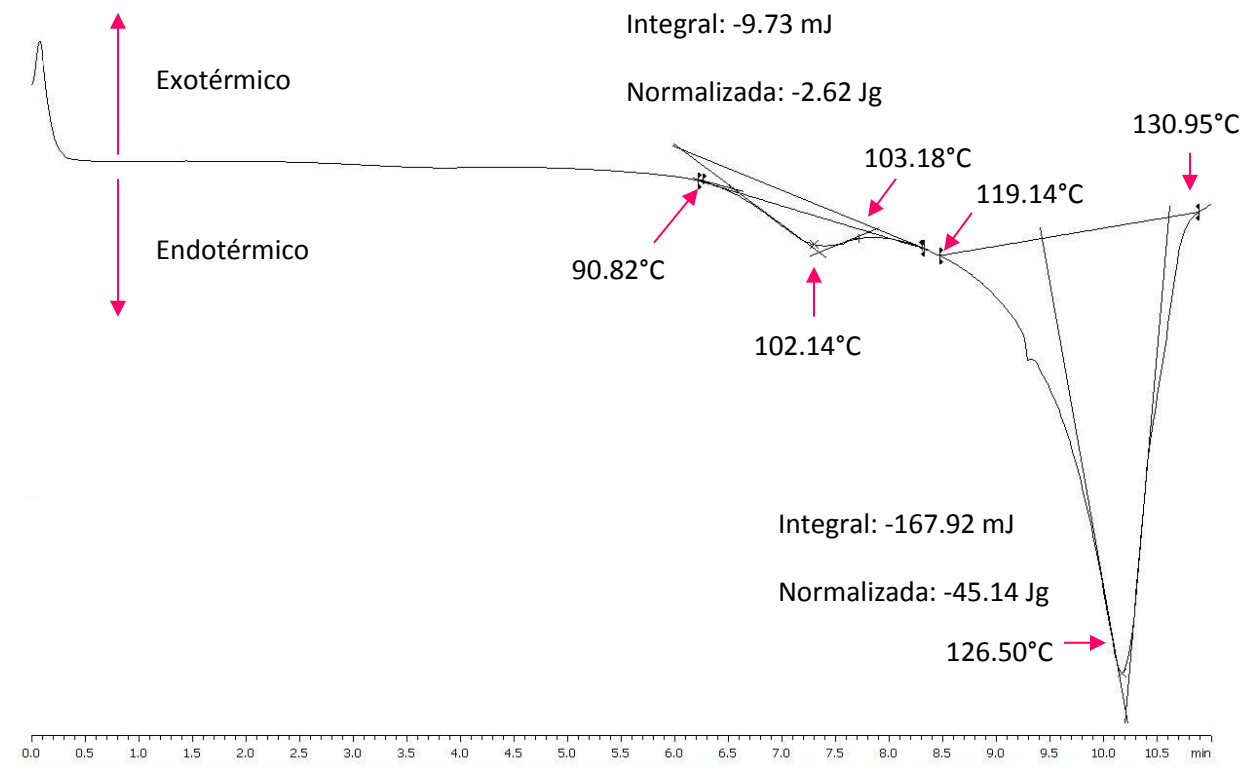


Figura 16. Curva DSC del homopolímero NHAC (segundo calentamiento).

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO NACS1

Como se mencionó anteriormente el copolímero NACS1 se obtuvo con un rendimiento mayor en comparación a los sintetizados en las reacciones CP2 y CP3, esto se debió a que el monómero Ac. 4ACBz se encontraba en menor proporción por lo que se evitó la sublimación del monómero Ac. 4ACBz logrando una polimerización más completa.

#### 3.2.1. SOLUBILIDAD DEL COPOLÍMERO NACS1

Tabla 17. Prueba de solubilidad del NACS1.

SOLVENTE	SOLUBLE	INSOLUBLE
Agua		✓
Etanol		✓
Metanol		✓
Acetona	✓	
Diclorometano	✓	
Cloroformo		✓
Éter etílico		✓
Hexano		✓
Éter de Petróleo		✓
Acetato de etilo		✓

#### 3.2.2 ANÁLISIS FT-IR DEL COPOLÍMERO NACS1

En la figura 17 se aprecian las señales:  $\nu_s$  (C-H  $sp^2$  aromático) en  $3024\text{ cm}^{-1}$ , combinación de frecuencias de sobretonos de  $2206$  a  $1802\text{ cm}^{-1}$  del anillo aromático,  $\nu$  (C=O) del grupo carbonato en  $1768\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=O) unido a un aromático en  $1715\text{ cm}^{-1}$ , la  $\delta_{oop}$  en  $1597\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s$  (C-C  $sp^2$  aromático) en  $1490$ - $1452\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_d$  (C-H  $sp^2$  aromático) en  $695\text{ cm}^{-1}$ . Las señales características del monómero Ac. 4ACBz se observan mucho más cortas en comparación con las señales características de estireno debido a las proporciones utilizadas en la reacción CP1 (Pag.47).

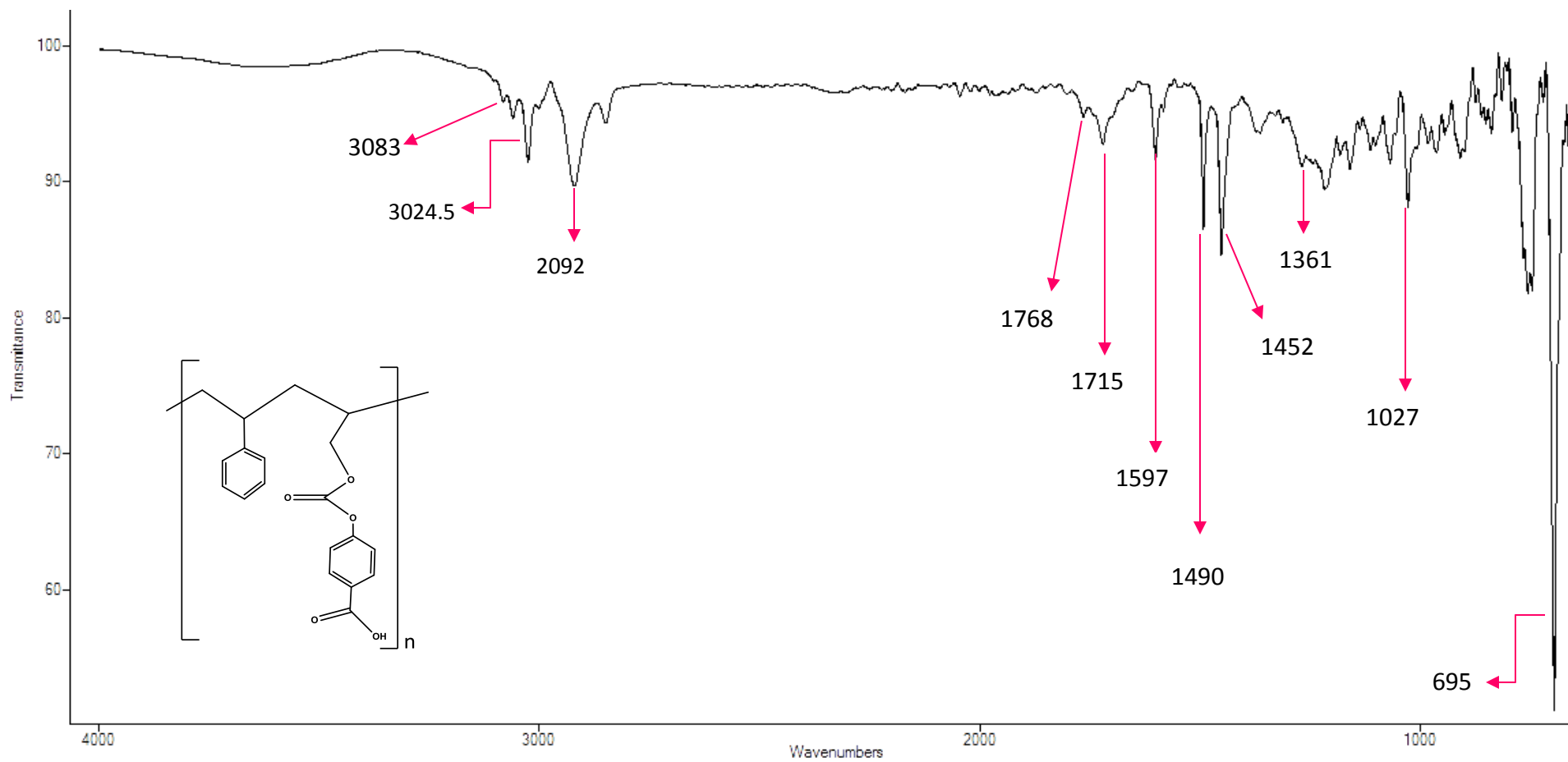


Figura 17. Espectro IR del copolímero NACS1 (muestra en polvo).

### 3.2.3 ANÁLISIS RMN $^1\text{H}$ DEL COPOLÍMERO NACS1.

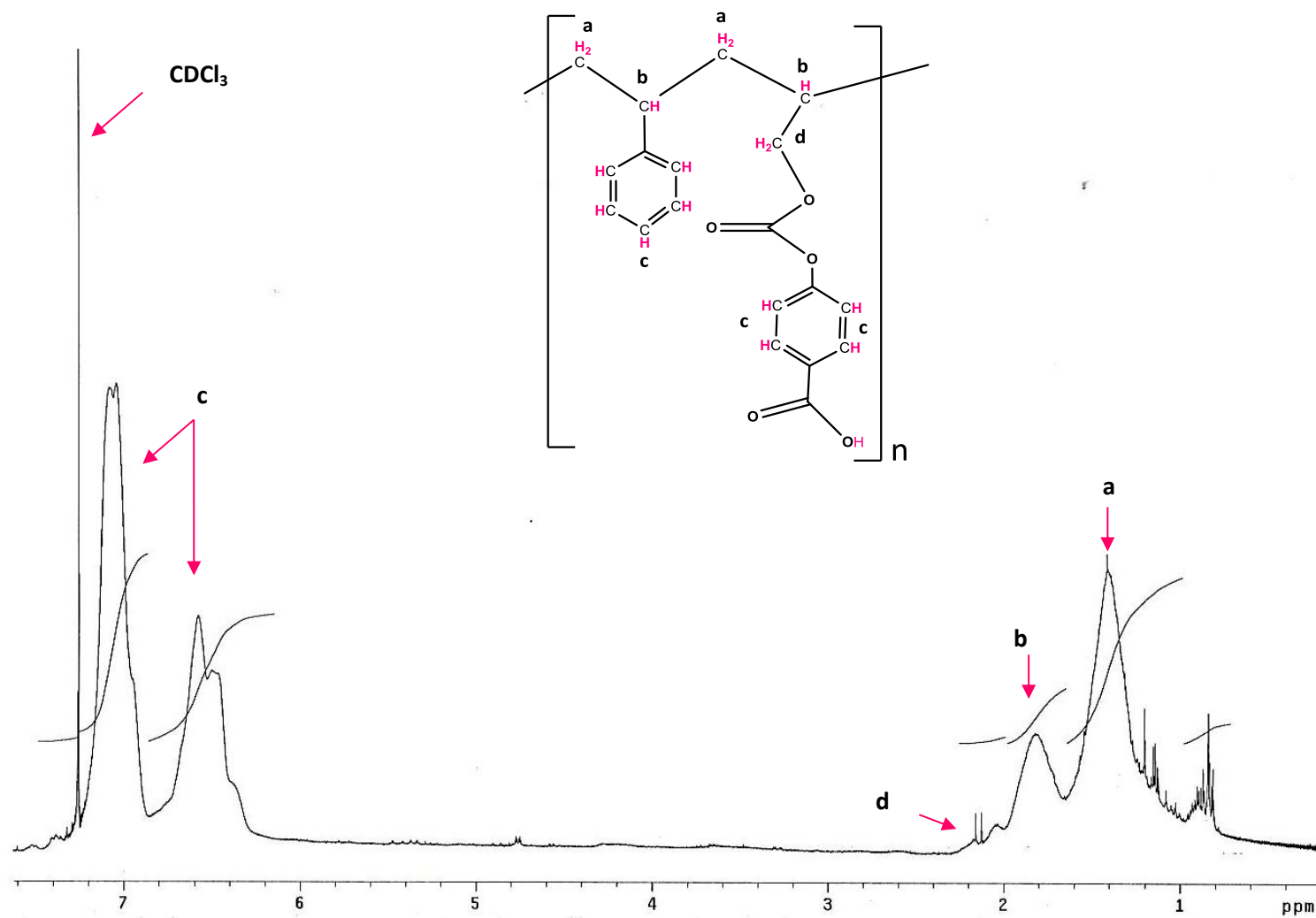


Figura 18. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del copolímero NACS1 (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , fs= 85%).

### 3.2.4 ANÁLISIS UV DEL COPOLÍMERO NACS1

De acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 1 sección 1.7.2.1 (pág. 17 y 18) se observa que el gráfico del espectro de reflectancia con respecto al gráfico del espectro de UV (Figura 19) describe un comportamiento contrario, ya que el primero describe la cantidad de luz que es reflejada, es decir, que no atraviesa el sólido y el segundo la cantidad de intensidad de luz que fue absorbida por la muestra.

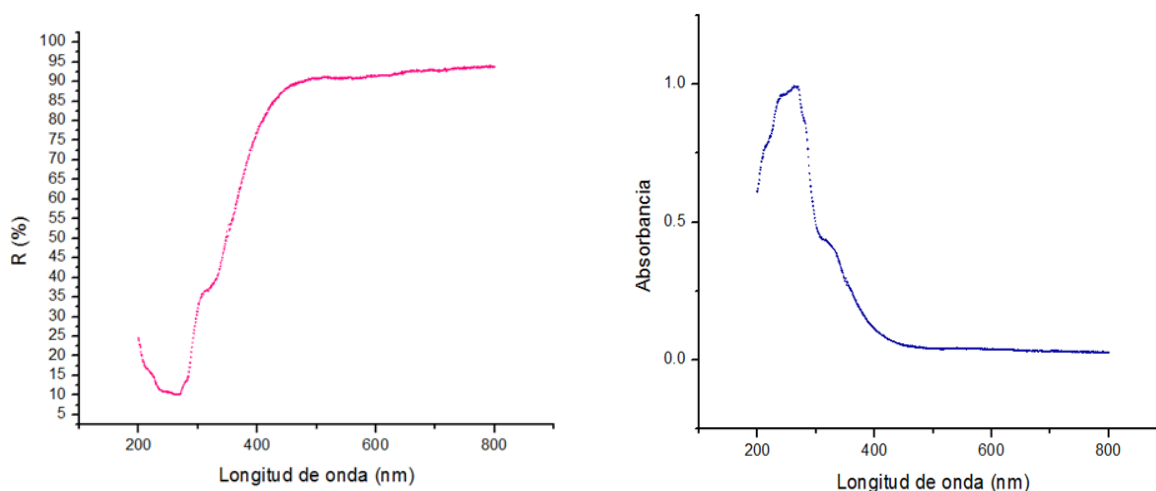


Figura 19. Espectro de reflectancia difusa / Espectro UV del copolímero NACS1.

En el gráfico 2 se aprecian 4 picos de absorción. Recordemos que los que se encuentran a mayor absorbancia implican que las transiciones son más favorecidas, en otras palabras, las transiciones son permitidas ( $\sigma\text{-}\sigma^*$ ,  $\pi\text{-}\pi^*$ ); las transiciones entre los orbitales  $\pi$  enlazantes llenos y  $\pi$  antienlazantes vacíos son de menor energía a diferencia de las transiciones  $\sigma$  por lo que son las que podemos observar en este análisis. Ahora bien, como la molécula de estudio posee átomos de oxígeno podemos encontrar transiciones  $n\text{-}\sigma^*$  y  $n\text{-}\pi^*$ , siendo esta última la de menor energía y por lo tanto la podemos observar a mayor longitud de onda.

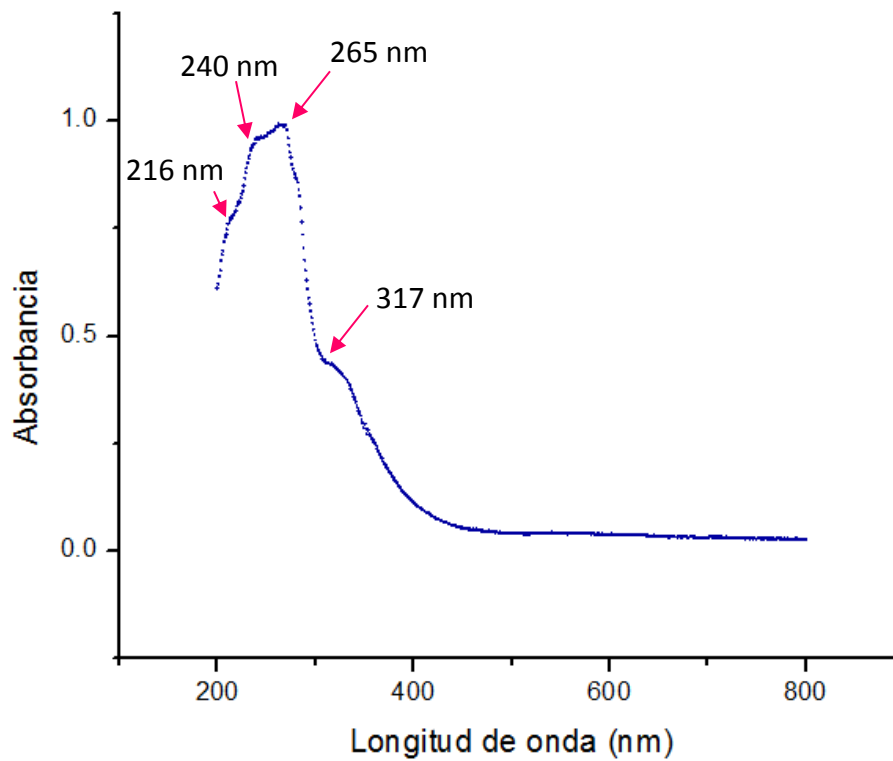


Figura 10. Espectro de UV del copolímero NACS1.

El valor del ancho de banda prohibida óptica (3.18eV), el cual es también obtenido mediante este análisis, nos confirma que dicho polímero actúa como un buen aislante.

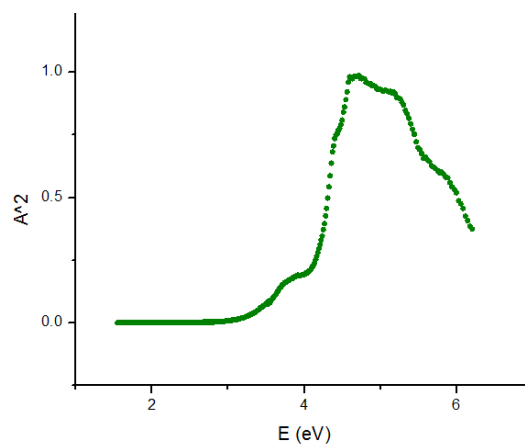


Figura 21. Espectro para el cálculo de la banda prohibida del copolímero NACS1.

### 3.2.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL COPOLÍMERO NACS1

Podemos observar que a diferencia de la curva de DSC del homopolímero NHAC (Fig.16) el cual poseía un pico característico del proceso de fusión, el copolímero obtenido solamente presenta un estado de transición vítrea (91.64°C).

Este hecho confirma que el copolímero NACS1 es totalmente amorfo, ya que carece de la ordenación semicristalina que permite dicha transición.

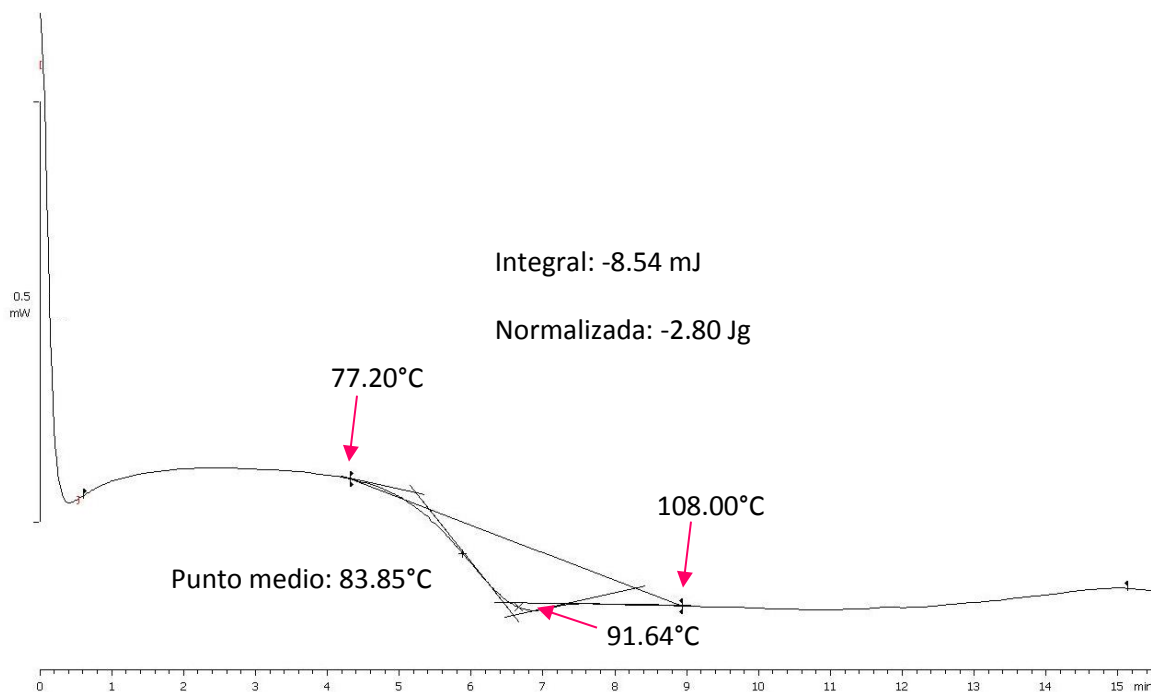


Figura 22. Curva DSC del copolímero NACS1 (segundo calentamiento).

---

### 3.3 CONCLUSIONES

El objetivo de la tesis fue cumplido, ya que se logró determinar las condiciones adecuadas de homopolimerización y copolimerización del Ac. 4ACBz, comprobando que dicho monoalilo es una excepción a su familia pues logra polimerizar utilizando BPO como iniciador, a diferencia de algunos miembros de su familia que no polimerizan por radicales libres como la alilamina. Se encontró también que la homopolimerización del NACS3 a  $T > 150^{\circ}\text{C}$  forma retículos.

Los resultados del análisis de DSC del copolímero NACS1 indican que la temperatura de  $91.64^{\circ}\text{C}$  es la ideal para trabajar con él. También que es un material amorfo. Que posee una alta gap por lo que puede utilizarse como aislante y que llega a absorber en la región UV debido a las transiciones electrónicas características por su estructura, modificando las absorciones que presenta el homopolímero del monómero estireno.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carraher, Charles E; Seymour, Raymond B. "Seymour/Carraher's polymer chemistry". 6th ed., rev. and expanded. New York : M. Dekker(2003).
- [2] Fred W. Billmeyer (2004). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [3] <http://www.acrilico-y-policarbonato.com/policarbonato.html>
- [4] Douglas Bodie Eugene, Alexander John J, McDaniel D. H (1994). *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [5] [[http://www.farm.unisi.it/didactics/barbucci/polimeri2\\_30\\_03\\_11.pdf](http://www.farm.unisi.it/didactics/barbucci/polimeri2_30_03_11.pdf)].
- [6] Magruga E. L. (1995). *¿Qué es un polímero? Revista de plásticos modernos*. (466). 319-324.
- [7] Arenas Helena. *Polímeros*. Ediciones IUS. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Colombia.
- [8] Ege Seyhan (2000). *Química orgánica: estructura y reactividad* (Vol. 2). Barcelona: Editorial Reverté.
- [9] Bayer AG. (2004). *Breve historia del descubrimiento del policarbonato. Revista plásticos modernos*. 87(574). 314-319
- [10] G.A. Chase, T.R. Kozlowski, R. P. Drause, Am J. Optomet. Arc. Am. Acad. Optome. 50 (1973)470.
- [11] Esteban Cifuentes Carolina, Franco López Bibiana Marcela. *Recuperación de policarbonato post.consumo apartir de discos compactos e incorporación a una formulación de resinas de fenol formaldehido* (Trabajo de investigación). Universidad Industrial de Santander. Colombia
- [12] Seymour Raimond B., Carraher Charles E.(2002) *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté.

- 
- [13] W. H. Carothers and J. W. Hill, J. (1932). *Am Chem. Soc.* 54, 1559, 1566, 1579.
- [14] Stanley Sandler. *Polymer Syntheses (Organic chemistry; a series of monographs)*. San Diego California: Academic Press, INC.
- [15] Ana María Herrera González. Tesis. *Síntesis y caracterización de Policarbonatos (2006)*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México.
- [16] Fumio Sanda, Takafumi Fueki, and Takeshi Endo. *Cationic Ring-Opening Polymerization of an Exomethylene Group Carrying Cyclic Carbonate. Pseudo-Living Polymerization of 5-Methylene-1,3-dioxan-2-one by the Assistance of the Exomethylene Group*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 32, 4220–4224.
- [17] Robert O. Ebebele (2000). *Polymer Science and Technology*. Benin City, Nigeria: University of Benin.
- [18] Matsumoto A, Ichiryu Y, Aota H, Shiraki K, Henmi A. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000:1248
- [19] Friedrich de la rosa Colin (2004). Tesis: *Síntesis de monómeros alilcarbonatos derivados del Ac. 4-hidroxibenzoico*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México.
- [20] Carl David Gutsche, Daniel J. Pasto (1979). *Fundamentos de química orgánica*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [21] Jan F. Rabek. *Experimental methods in polymer chemistry. Physical principles and applications*. The Royal Institute of Technology. Estocolmo Suecia. ISBN 0 471 27604 9
- [22] David Harvey (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill.
- [23] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. (2007) *Principles of Instrumental Analysis (6ta Edición)*. Estados Unidos de América: Brooks/Cole.

---

[24] A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, and U. Pal (2007). *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures en REVISTA MEXICANA DE FÍSICA S 53 (5) 18–22.*

[25] P.Hanrahan and W.Krueger (1993), *Reflection from layered surfaces due to subsurface scattering*, en SIGGRAPH '93 Proceedings (vol. 27), J. T. Kajiya, Ed., pp. 165–174.

[26] Macomber, Roger S. (1998). *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*. University of Cincinnati and Pepperdine University. Estados Unidos de America.

[27][http://www.sebbm.es/ES/divulgacion-ciencia-para-todos\\_10/cristalografia-de-rayos-x-de-macromoleculas\\_647](http://www.sebbm.es/ES/divulgacion-ciencia-para-todos_10/cristalografia-de-rayos-x-de-macromoleculas_647)

[28] Eisberg, Resnick. *Física cuántica. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. Limusa Wiley.

[29][http://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668321033/1242667832136/UAM\\_Laboratorio\\_FA/laboratorio/Laboratorio\\_de\\_Difraccion\\_de\\_Rayos\\_X\\_de\\_Monocristal.htm](http://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668321033/1242667832136/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Difraccion_de_Rayos_X_de_Monocristal.htm)

[30] Rojas Cervantes María Luisa. *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL* (2014). Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid España.

[31][http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas\\_2/Practicas\\_de\\_DSC.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas_2/Practicas_de_DSC.pdf)

[32] Morrison y Boyd (1998). *Química Orgánica*. Estados Unidos de América: Pearson Educación.

[33] <http://www.ruf.rice.edu/~bioslabs/methods/microscopy/microscopy.html>

[34] Gerardo Vázquez Nin (2000) *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. Mexico DF: cfe.

---

[35] CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014  
CrysAlis171 .NET) (compiled Mar 27 2014,17:12:48)

[36] Clark RC, Reid JS (1995) *The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals.* *Acta Crystallographica Section A.* 51 (6):887-897.  
doi:doi:10.1107/S0108767395007367

[37] Sheldrick G (2008). *A short history of SHELX.* *Acta Crystallographica Section A.* 64 (1):112-122. doi:doi:10.1107/S0108767307043930

---

# APÉNDICE

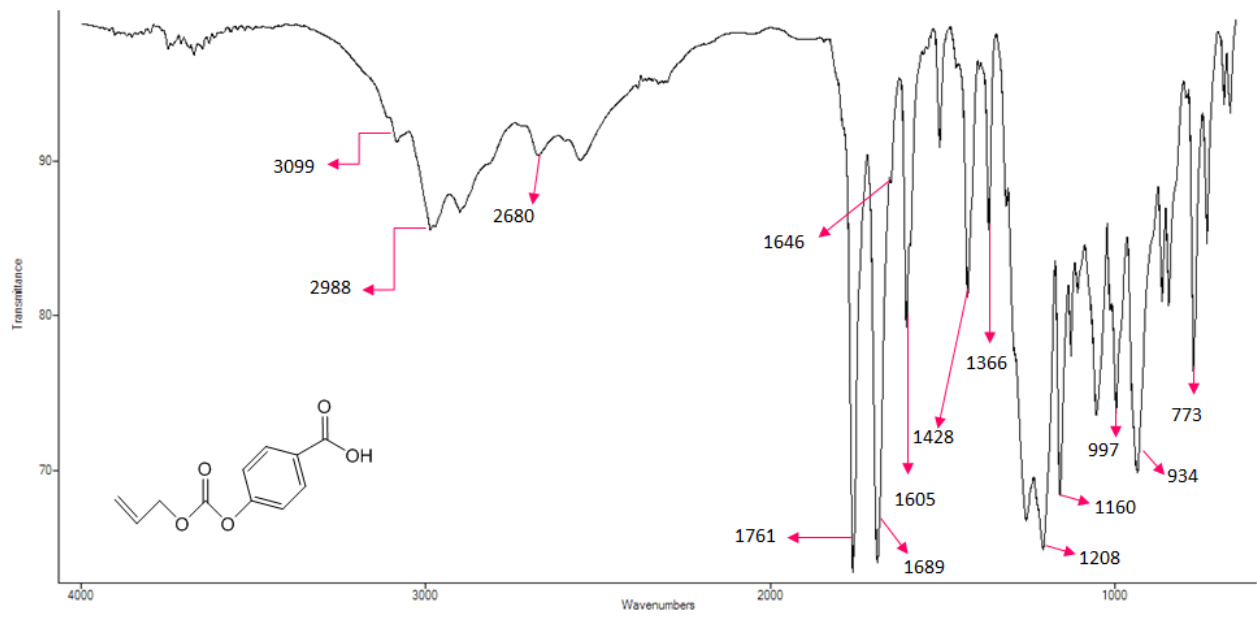


Figura 5. Espectro IR del monómero Ac. 4ACBz (muestra en polvo).

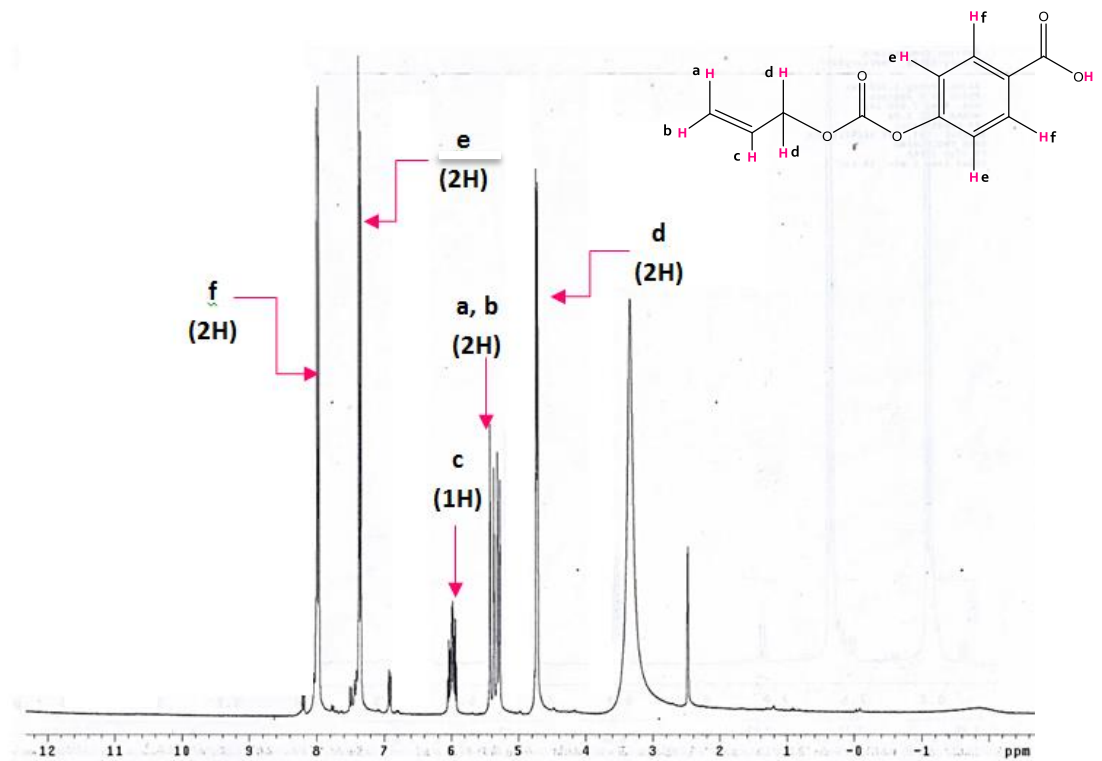


Figura 6. Espectro RMN <sup>1</sup>H del monómero Ac. 4ACBz (300 MHz, DMSO-D).

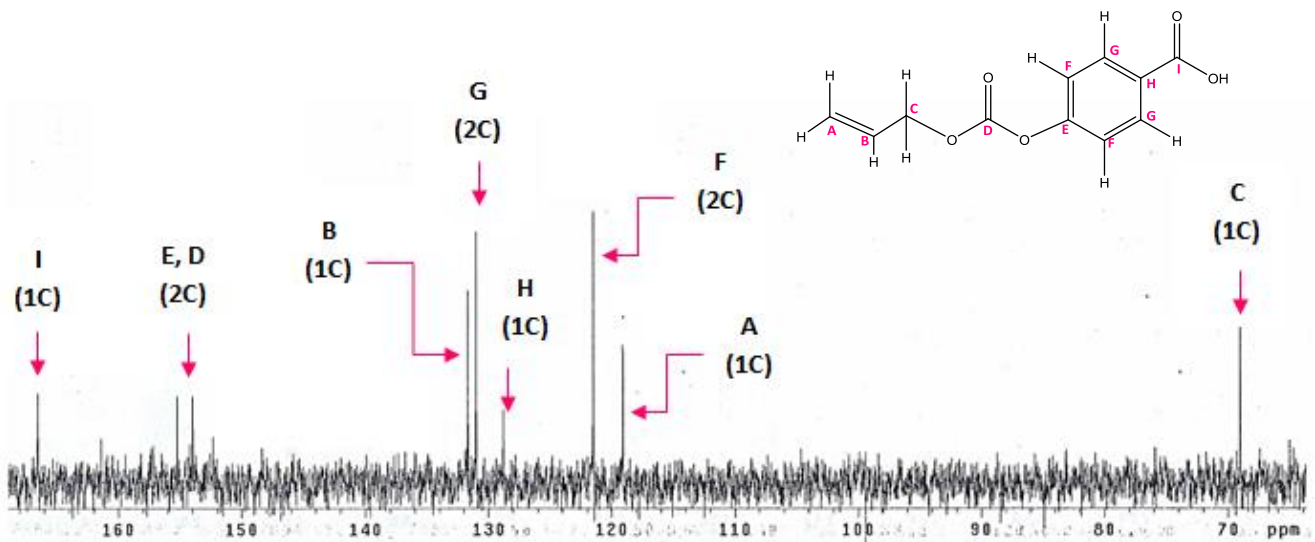


Figura 7. Espectro RMN <sup>13</sup>C del monómero Ac. 4ACBz (300 MHz, DMSO-D).

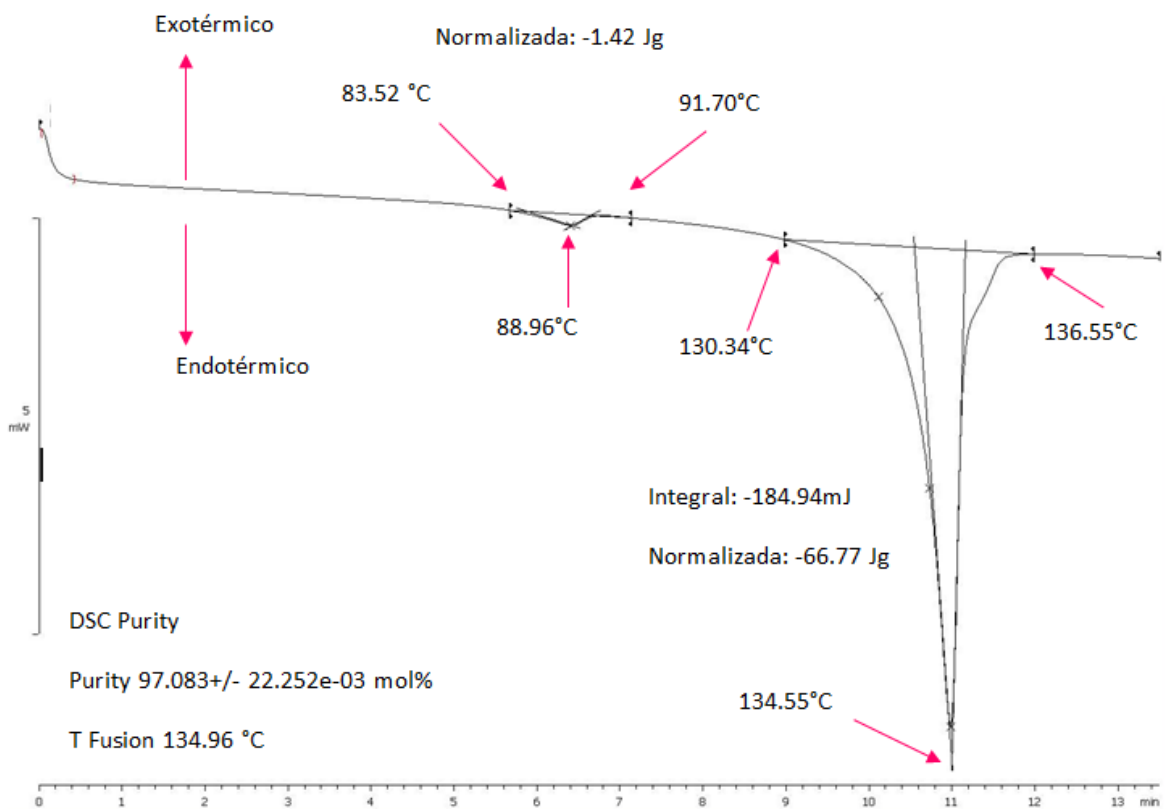


Figura 10. Curva DSC del Ac.4ACBz (segundo calentamiento).

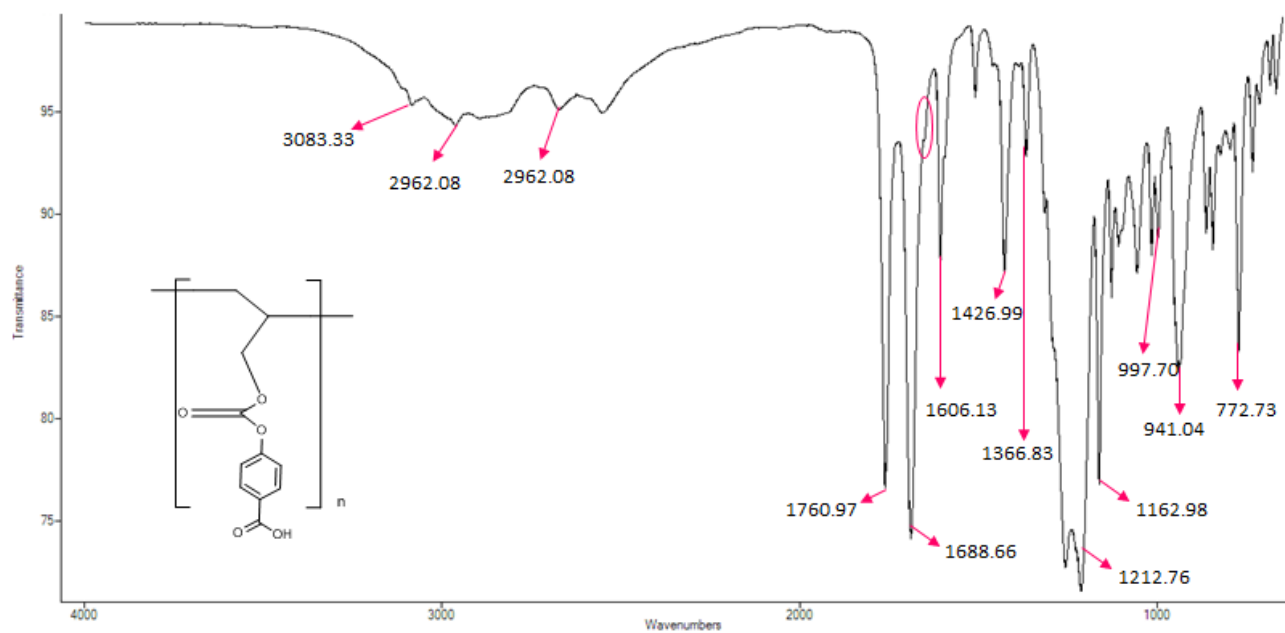


Figura 14. Espectro IR del homopolímero NHAC (muestra en polvo).

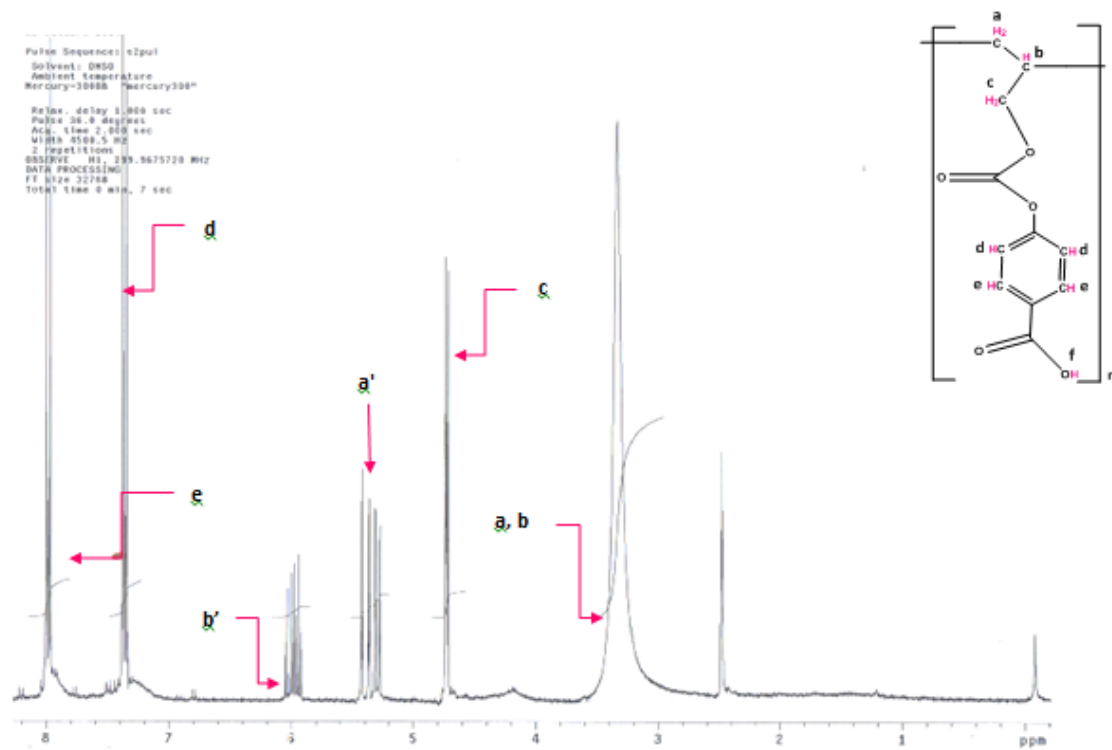


Figura 15. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del homopolímero NHAC (300 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>).

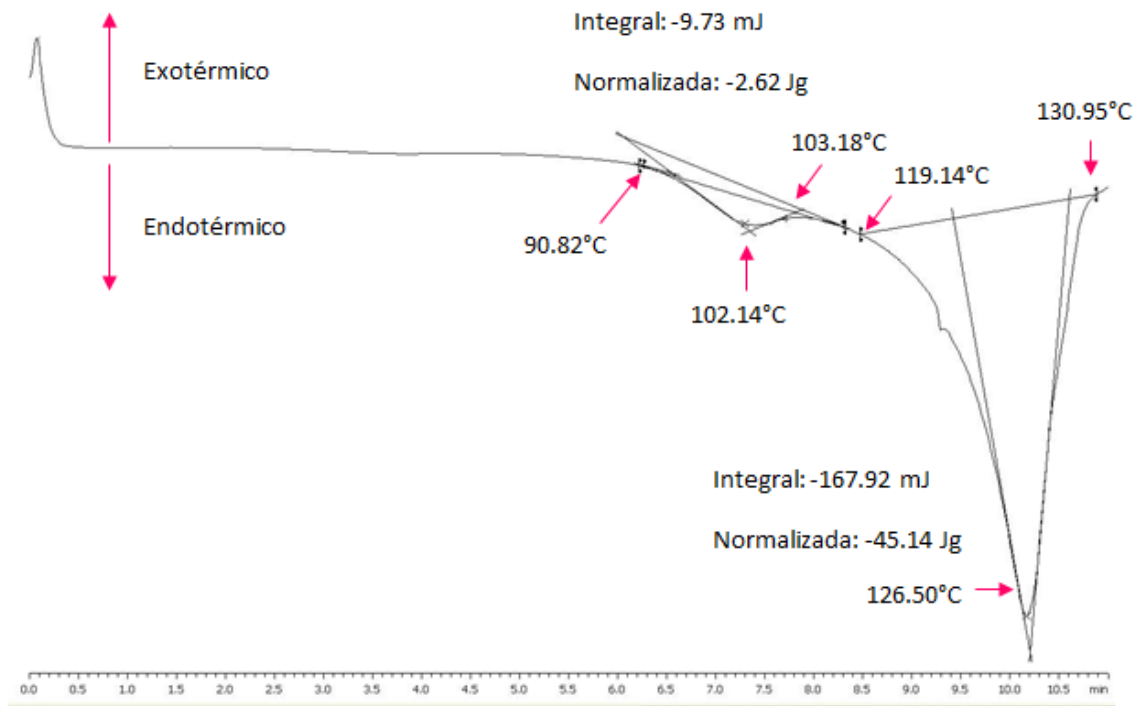


Figura 16. Curva DSC del homopolímero NHAC (segundo calentamiento).

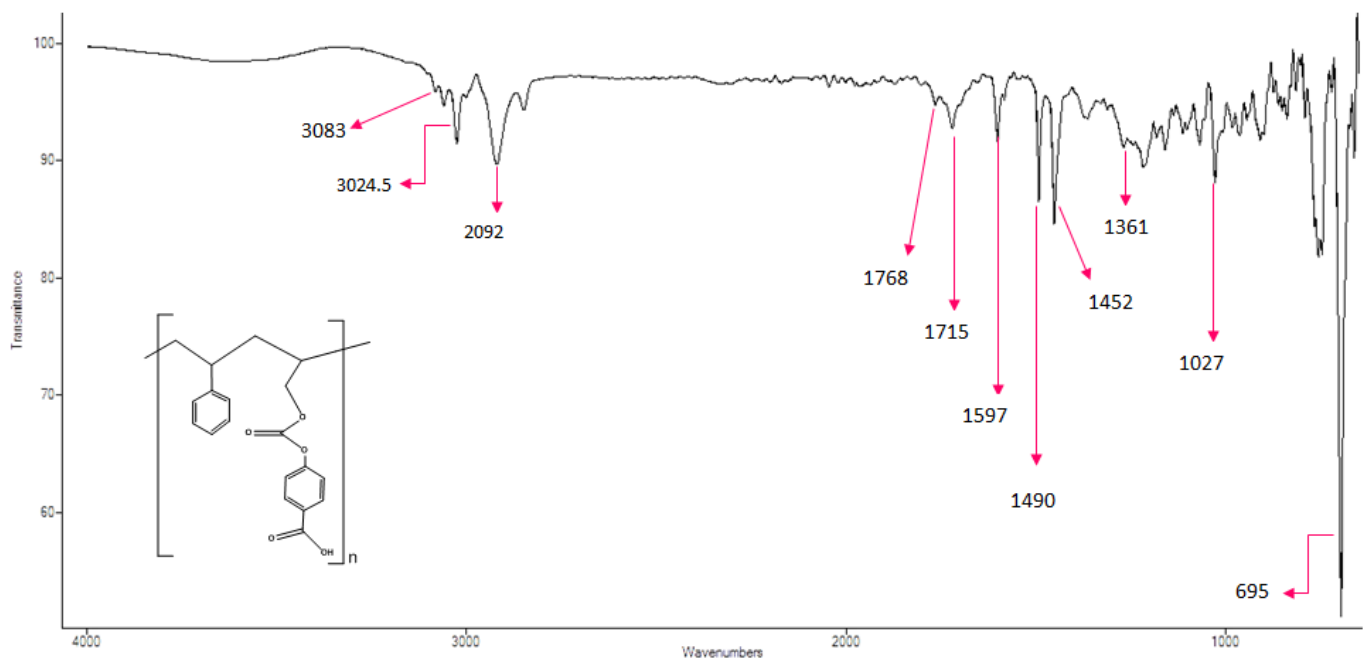


Figura 17. Espectro IR del copolímero NACS1 (muestra en polvo).

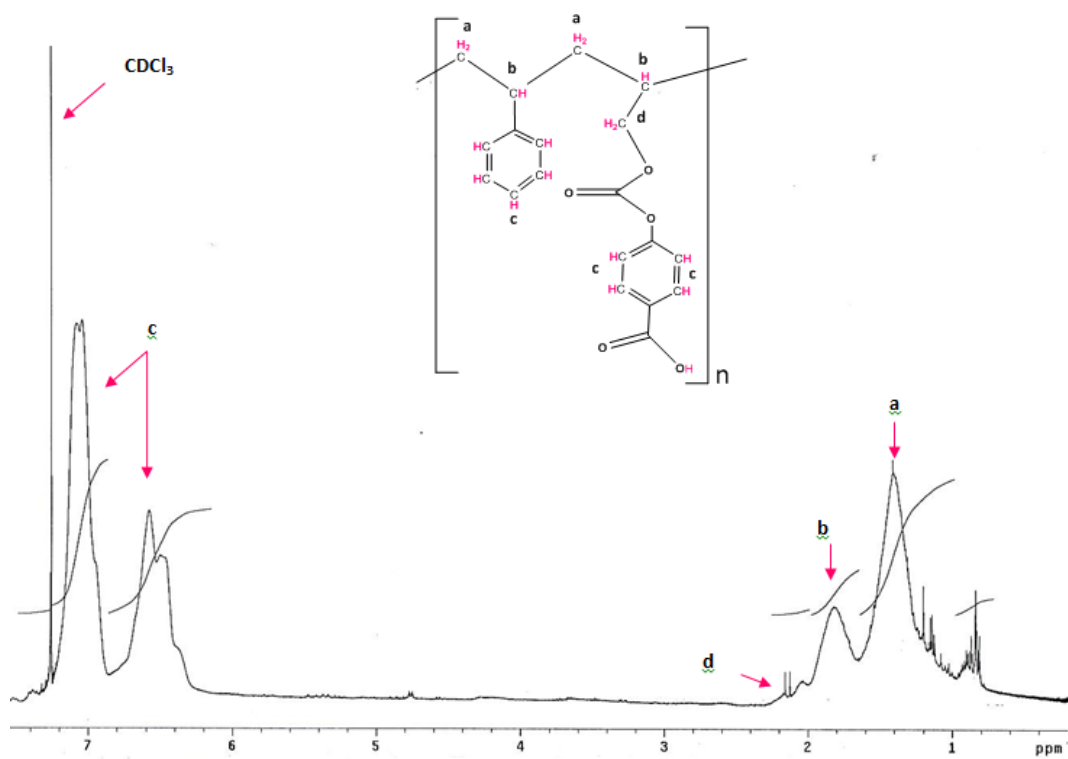


Figura 18. Espectro RMN <sup>1</sup>H del copolímero NACS1 (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, fs= 85%).

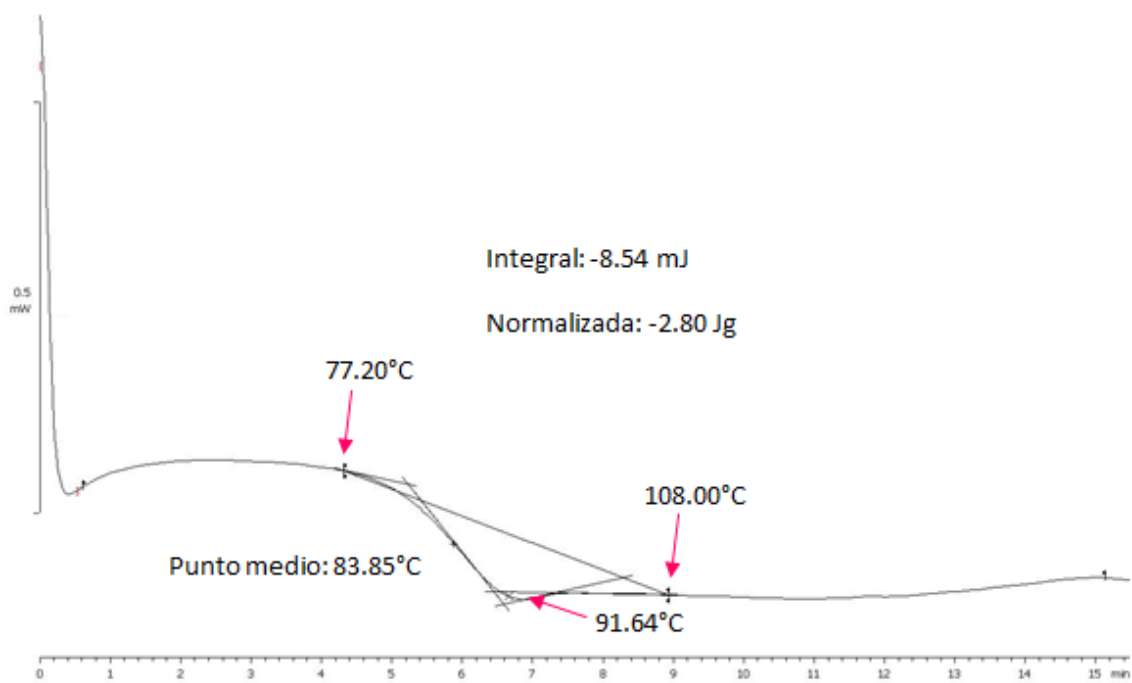


Figura 22. Curva DSC del copolímero NACS1 (segundo calentamiento).