

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS BUAP -ICUAP

“POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO CON Ac.4ACBz”


TESIS PRESENTADA
PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS

PRESENTA
LIC. EN QUÍMICA NERY GABRIELA MARTHA AGUILAR

DIRECTOR DE TESIS
Dra. DELIA LÓPEZ VELÁZQUEZ

SEPTIEMBRE 2017

Puebla, Puebla.



*A mi familia,
Sin ustedes nada de esto sería posible.*

AGRADECIMIENTOS

Principalmente debo agradecer a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), mi alma matér, ya que desde los inicios de mi formación académica me ha apoyado en la realización de diversos proyectos.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el proyecto VIEP 00320-2016, solicitado por mi asesora, destinado para la compra de materiales necesarios para llevar a cabo la parte experimental de dicha investigación.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento brindado a lo largo de estos 2 años, así como el apoyo complementario en el PROGRAMA DE BECAS MIXTAS PARA BECARIOS NACIONALES con el cual pude realizar una estancia en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros en Madrid España.

Agradezco al instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC por permitirme hacer uso de sus instalaciones y su equipo para realizar las caracterizaciones de mis copolímeros sintetizados.

A mi asesora, la doctora Delia López Velázquez, por compartir sus conocimientos sobre los materiales poliméricos, por su paciencia y dedicación a lo largo de este periodo de investigación; así también a mis compañeros del laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas quienes realizaron la síntesis del compuesto PS3.

Al doctor Ernesto Pérez Tabernero, quien posee un conocimiento extenso sobre las caracterizaciones fisicoquímicas de los polímeros. Gracias por el recibimiento tan cordial a su equipo de investigación, por ser una persona extraordinaria y principalmente por su excelente asesoramiento durante mi estancia.

Gracias a todo el departamento de Físico-química del ICTP-CSIC por su apoyo y amistad.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XV
RESUMEN.....	XVII
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	1
1.1 Reacciones de Polimerización	3
1.1.1 Polimerización por Condensación (Policondensación).....	3
1.1.1.1 Policondensación en fundido	3
1.1.1.2 Policondensación en disolución	3
1.1.1.3 Policondensación interfacial.....	4
1.1.2 Polimerización en Cadena (Poliadición por radicales libres).....	4
1.1.2.1 Polimerización en masa	5
1.1.2.2 Polimerización en disolución.....	5
1.1.2.3 Polimerización en suspensión.....	5
1.1.2.4 Polimerización en emulsión	5
1.2 Polímeros comerciales	6
1.2.1 Poliestireno.....	6
1.2.1.1 Monómero Estireno	6
1.2.1.2 Propiedades y aplicaciones	7
1.2.2 Policarbonatos.....	8
1.2.2.1 Monómeros Alilcarbonato	8
1.2.2.2 Propiedades y Aplicaciones	9
1.3 Copolímeros	11
1.3.1. Estructura de la cadena	11
1.3.2 Distribución de las unidades monoméricas.....	13
1.4 Importancia comercial de los Polímeros	14
Objetivos.....	17
Objetivos generales.....	17
Objetivos particulares	17
Hipótesis de investigación.....	17
CAPÍTULO 2 EXPERIMENTACIÓN.....	19
2.1 Comonomero ácido 4-alilcarbonato benzoico.....	21
2.1.1 Síntesis del comonomero ácido 4-alilcarbonato benzoico.....	21
2.1.1.1 Metodología de reacción	22

2.1.1.2 Purificación	22
2.2 Copolimerizaciones	24
2.2.1 Copolimerizaciones bajo atmósfera inerte por 24 horas	24
2.2.1.1 Metodología de copolimerización	24
2.2.1.2 Purificación	25
2.2.2 Copolimerizaciones al vacío por 24 horas	26
2.2.2.1 Metodología de copolimerización	26
2.2.2.2 Purificación	26
2.2.3 Copolimerizaciones al vacío por 3 horas y 4 horas	27
2.2.3.1 Metodología de copolimerización y purificación	27
2.3 Síntesis del homopolímero derivado del ácido 4-Alilcarbonato benzoico (P4ACBz)	29
2.3.1 Metodología de homopolimerización	29
2.3.2 Purificación	29
CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN	31
3.1 Descripción de las técnicas y equipos empleados en la caracterización de los copolímeros	33
3.1.1 Espectroscopía IR	33
3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ¹ H)	33
3.1.3 Termogravimetría (TGA)	33
3.1.4 Microscopía de Luz polarizada (POM)	34
3.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
3.1.6 Difracción de rayos X (XRD)	34
3.1.7 Viscosidad intrínseca (η)	35
3.1.8 Medida de transparencia	36
3.1.9 Microdureza	36
3.1.10 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	37
3.2 Caracterización del monómero Ac.4ACBz	39
3.2.1 Solubilidad	39
3.2.2 Espectroscopía IR	40
3.2.3 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H)	42
3.2.4 Termogravimetría (TGA)	44
3.2.5 Microscopía de luz polarizada (POM)	45
3.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	48
3.2.7 Difracción de rayos X de polvos (XRD)	49
3.3 Caracterización del poliestireno	52
3.3.1 Espectroscopía IR	52
3.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H)	53

3.3.3 Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	54
3.3.4 Termogravimetría (TGA)	55
3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	56
3.4 Caracterización de los Copolímeros Ac.4ACBz/S	57
3.4.1 Espectroscopia IR	57
3.4.2 Rayos X de polvos (XRD)	62
3.4.3 Termogravimetría (TGA)	64
3.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	66
3.4.5 Determinación de la viscosidad intrínseca (η)	70
3.4.6 Medida de transparencia.....	72
3.4.7 Ensayo de microdureza.....	74
3.4.8 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	77
CAPÍTULO 4 SIMULACIONES	79
4.1 Cálculos teóricos	81
4.1.1 Herramientas computacionales.....	81
4.1.1.1 Hartree-Fock (HF)	81
4.1.2 Metodología.....	84
4.1.3 Resultados.....	85
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	91
5.1 Compilación de resultados.	93
5.2 Conclusiones	95
REFERENCIAS	96
ANEXO	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Deshidrogenación catalítica del etilbenceno.	6
Figura 1.2. Estructura general de un policarbonato.	8
Figura 1.3. Ejemplos de sustituyentes en un policarbonato.	8
Figura 1.4. Reacción entre un hidroxácido y el alilcloroformiato para obtener monómeros dialilcarbonatos.	8
Figura 1.5. Reacción entre un glicol y un fosgeno para obtener monómeros dialilcarbonatos.	9
Figura 1.6. Clasificación general de los copolímeros.	12
Figura 1.7. Consumo global de plásticos 2015.	14
Figura 1.8. Consumo tonelada por año segmentado por tipo de plástico en México (2011). Fuente: Mónica Conde para PEMEX.	15
Figura 1.9. Información de los copolímeros de poliestireno en México (2011).	15
Figura 1.10. Demanda global de plásticos de ingeniería (2011).	16
Figura 2.1. Reacción global de la síntesis del comonomero Ac.4ACBz.	21
Figura 2.2. Mecanismo de la reacción de síntesis del comonomero Ac.4ACBz.	21
Figura 2.3. Disolución de H ₂ O/NaOH /Ac.4HBz (izquierda). Sólido blanco formado al entrar en contacto la solución H ₂ O/NaOH/ Ac.4HBz con CFA (Derecha).	22
Figura 2.4. Comparación de la síntesis para obtener el comonomero Ac.4ACBz.	23
Figura 2.5. Monocristales del monómero Ac.4ACBZ en un matraz de reacción.	25
Figura 2.6. Comparación de las reacciones de copolimerización al vacío a 24h (C10AV,C15AV,C40AV), 3h (C10A3,C15A3,C40A3) y 4h (C10A4,C15A4,C40A4).	28
Figura 2.7. Película transparente adherida al fondo del matraz de reacción.	30
Figura 3.1. Viscosímetro Ubbelohde.	35
Figura 3.2. Espectro IR del monómero Ac.4ACBz (muestra en polvo).	41
Figura 3.3. Estructura del monómero Ac.4ACBz.	42
Figura 3.4. Espectro RMN ¹ H 400 MHz del comonomero Ac.4ACBz en CDCl ₃ (muestra en polvo).	43
Figura 3.5. Termograma de TGA del comonomero Ac.4ACBz (muestra en polvo).	44
Figura 3.6. Transmitancia observada en el proceso de calentamiento del monómero Ac.4ACBz (muestra en polvo).	45
Figura 3.7. Monómero Ac.4ACBz a 30 °C (muestra en polvo).	45
Figura 3.8. Calentamiento del monómero Ac.4ACBz en polvo, desde 30 °C hasta 140 °C a 10 °C/min.	46
Figura 3.9. Proceso de enfriamiento del comonomero Ac.4ACBz, desde 120 °C hasta 50°C a 5 °C/min (muestra en polvo).	47
Figura 3.10. Termograma correspondiente al segundo calentamiento del monómero Ac.4ACBz... 48	

Figura 3.11. Difractograma del monómero Ac.4ACBz (muestra en polvo).....	49
Figura 3.12. Difractograma del monómero Ac.4ACBz (monocristal).	49
Figura 3.13. Ordenamiento dentro del empaquetamiento del Ac.4ACBz (monocristal).	50
Figura 3.14. Empaquetamiento de la estructura cristalina del Ac. 4ACBz (monocristal).	50
Figura 3.15. Posible estructura face to face.....	51
Figura 3.16. Espectro IR del comonómero PS3 (muestra en polvo).	52
Figura 3.17. Unidad repetitiva del PS3.	53
Figura 3.18. Espectro RMN ¹ H 400 MHz del PS3 en CDCl ₃ (muestra en polvo).....	53
Figura 3.19. Difractograma del PS3 (muestra en polvo).....	54
Figura 3.20. Termograma de TGA del PS3 (muestra en polvo).	55
Figura 3.21. Curva de DSC del proceso de segundo calentamiento del PS3 (muestra en polvo). ..	56
Figura 3.22. Espectro IR del copolímero C10A3 (muestra en polvo).	58
Figura 3.23. Espectro IR del copolímero C10A4 (muestra en polvo).	58
Figura 3.24. Espectro IR del copolímero C15A3 (muestra en polvo).	59
Figura 3.25. Espectro IR del copolímero C15A4 (muestra en polvo).	59
Figura 3.26. Espectro IR del copolímero C40A3 (muestra en polvo).	60
Figura 3.27. Espectro IR del copolímero C40A4 (muestra en polvo).	60
Figura 3.28. Espectro IR del copolímero C65A3 (muestra en polvo).	61
Figura 3.29. Comparación de los espectros IR de los copolímeros sintetizados a diferentes horas de reacción.	61
Figura 3.30. Difractogramas de los copolímeros sintetizados a diferentes horas de reacción (muestras en polvo).....	62
Figura 3.31. Comparación de los difractogramas de los copolímeros.....	63
Figura 3.32. Termogramas de los copolímeros sintetizados a diferentes horas de reacción (muestra en polvo).....	64
Figura 3.33. Ampliación de los termogramas en la zona de 200 °C hasta 400 °C (muestra en polvo).....	64
Figura 3.34. Termogramas de los copolímeros obtenida en el segundo calentamiento (10 °C hasta 140°C).	66
Figura 3.35. Comparación de los termogramas obtenidos para los copolímeros sintetizados durante 3 horas de reacción (izquierda) y 4 horas de reacción (derecha).....	67
Figura 3.36. Termogramas del proceso de enfriamiento de los copolímeros (140 °C hasta 10 °C).	67
Figura 3.37. Tendencia de las T _g de calentamiento y de enfriamiento con respecto al porcentaje de monómero Ac.4ACBz.	68
Figura 3.38 Cadena lateral proveniente del monómero Ac.4ACBz.	69
Figura 3.39 Comparación de la transmitancia (muestras en películas).....	73

Figura 3.40. Representación de la profundidad de penetración contra tiempo (muestras en películas).	75
Figura 3.41. Representación de la fuerza contra la penetración (muestras en películas).....	75
Figura 3.42. Distribución de pesos moleculares del análisis GPC de la muestra C15A4.	78
Figura 4.1. Construcción del homopolímero iP4ACBz (isotáctico).	84
Figura 4.2. Construcción del homopolímero sP4ACBz (sindiotáctico).	84
Figura 4.3. Conformación de la molécula iP4ACBz con 4, 6, 8, 10 unidades monómericas.	86
Figura 4.4. Conformación de la molécula sP4ACBz con 4, 6, 8, 10 unidades monómericas.	87
Figura 4.5. Estructura helicoidal del PS.	88
Figura 4.6. Relación energía contra unidades monómericas de los compuestos PS, iP4ACBz y sP4ACBz.	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades del monómero estireno.	7
Tabla 1.2. Valores de las relaciones de reactividad del estireno ^a con diferentes monómeros.	7
Tabla 2.1. Cantidades empleadas en la síntesis del comonómero Ac.4ACBz.	21
Tabla 2.2. Rendimiento de la síntesis del monómero Ac.4ACBz.	23
Tabla 2.3. Comparación de las síntesis para obtener el monómero Ac.4ACBz.	23
Tabla 2.4. Cantidades y proporciones de las copolimerizaciones bajo atmósfera inerte a 90°C durante 24 horas.	24
Tabla 2.5 Rendimiento de las Copolimerizaciones bajo atmósfera inerte a 90 °C durante 24h.	25
Tabla 2.6. Proporciones utilizadas en la copolimerización al vacío a 90°C durante 24 horas.	26
Tabla 2.7. Rendimiento bruto y experimental de la copolimerización al vacío a 90°C durante 24 horas.	27
Tabla 2.8. Proporciones utilizadas en las copolimerizaciones al vacío a 90°C por 3 y 4 horas de reacción.	27
Tabla 2.9. Rendimiento bruto y purificado de las copolimerizaciones al vacío por 3 y 4 horas de reacción.	28
Tabla 2.10. Proporciones utilizadas en la copolimerización al vacío a 90°C durante 3 horas.	29
Tabla 3.1. Solubilidad de monómero Ac.4ACBz puro a temperatura ambiente (~25 °C).	39
Tabla 3.2. Descripción de las frecuencias características del comonómero Ac.4ACBz.	40
Tabla 3.3. Información del espectro de RMN ¹ H para el comonómero Ac.4ACBz.	43
Tabla 3.4. Información de la estructura cristalina del monómero Ac.4ACBz (análisis del monocristal).	51
Tabla 3.5. Descripción de las frecuencias observadas en el espectro IR del PS3.	52
Tabla 3.6. Frecuencias características del monómero Ac.4ACBz y del monómero estireno.	57
Tabla 3.7. Rango de temperatura de degradación térmica.	65
Tabla 3.8. Valores de la T _g del segundo calentamiento de los copolímeros.	66
Tabla 3.9. Valores de T _g del proceso de enfriamiento de los copolímeros.	67
Tabla 3.10. Comparación de las T _g obtenidas en el proceso del segundo calentamiento y enfriamiento.	68
Tabla 3.11. Condiciones para el cálculo de la viscosidad intrínseca a 25°C.	70
Tabla 3.12. Resultados del cálculo de la viscosidad intrínseca a 25 °C.	70
Tabla 3.13. Valores de intensidad y transmitancia medidos experimentalmente (muestra en películas).	72
Tabla 3.14. Valores normalizados de transmitancia medidos experimentalmente (muestra en películas).	73
Tabla 3.15. Resultados obtenidos a partir del ensayo de microdureza para cada copolímero.	74

Tabla 3.16. Comparación de valores de microdureza de los copolímeros sintetizados con PS y iPP (muestras en películas).	76
Tabla 3.17. Resultados del análisis del GPC para el compuesto C15A4 (muestra en polvo).	77
Tabla 3.18 Comparación de peso molecular M_w y M_v del copolímero C15A4.	78
Tabla 4.1. Variación energética con respecto al número de unidades monoméricas del compuesto iP4ACBz.	85
Tabla 4.2. Variación energética con respecto al número de unidades monoméricas del compuesto sP4ACBz.	87
Tabla 4.3. Comparación de las energías de los compuestos PS, iP4ACBz y sP4ACBz.	88
Tabla 5.1 Propiedades del comonomero Ac.4ACBz.	93
Tabla 5.2. Propiedades térmicas y viscosidad intrínseca de los copolímeros sintetizados.	93
Tabla 5.3. Valores de transparencia normalizados a un espesor de 100 micras.	93
Tabla 5.4. Valores de microdureza.	94
Tabla 5.5. M_w y M_v del copolímero C15A4.	94
Tabla 5.6. Variación energética del compuesto sP4ACBz.	94

RESUMEN

La finalidad de los materiales poliméricos desde sus inicios hasta la actualidad ha sido la de satisfacer las necesidades de la sociedad. Por esta razón, se ha continuado la producción creciente de éstos con fines comerciales. También ha aumentado el interés por nuevos materiales con propiedades de aplicación que sean una consecuencia de su estructura molecular.

A partir del continuo desarrollo de la industria de los polímeros, se comenzó la búsqueda de una serie de monómeros novedosos que servirían como materia prima para la síntesis de polímeros funcionalizados. Estos materiales poseen grupos funcionales reactivos dentro de la cadena polimérica que le otorgan diferentes reactividades frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes.

En este trabajo se investigan las características de copolímeros derivados del estireno y del ácido 4-alilcarbonato benzoico (Ac.4ACBz), $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}-\text{OH}$, el cuál es un monoalil aromático que se caracteriza por tener tres grupos funcionales: carbonato, alilo y ácido. Los copolímeros obtenidos están, por tanto, funcionalizados con el grupo carbonato y ácido carboxílico terminal.

Capítulo 1

Antecedentes

Definimos un polímero como una macromolécula constituida por la repetición de una o más unidades químicas simples denominadas monómericas. El ordenamiento de dichas unidades puede ser de forma lineal, ramificada o interconectada formando retículos tridimensionales.

El estudio de las propiedades de los polímeros se inició de manera gradual. Anteriormente algunos de ellos fueron sintetizados a escala industrial sin que hubiesen sido caracterizados con anticipación. Dichos compuestos eran conocidos como materiales anómalos ya que poseían propiedades completamente diferentes a los compuestos de bajo peso molecular (Billmeyer F. W., 2004).

1.1 Reacciones de Polimerización

En 1929 W. H. Carothers sugirió clasificar a los polímeros en 2 grupos basándose en las diferencias entre la composición del monómero de partida y el polímero obtenido. Según este científico, un polímero de condensación carece de algunos átomos presentes en el monómero del que se formó y un polímero por adición es aquel cuya pérdida de átomos no existe (Besednjak, 2005).

Posteriormente Flory corrigió la distinción original de ambos polímeros, enfatizando en el mecanismo de reacción de la polimerización, siendo este concepto el utilizado en la actualidad (Billmeyer, 2004).

1.1.1 Polimerización por Condensación (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 (Seymour & Carraher, 2002).

Existen diversas técnicas de policondensación dependiendo de las propiedades de los monómeros o del tipo de polímero que se desea obtener.

1.1.1.1 Policondensación en fundido

En este proceso los monómeros se mezclan en cantidades estequiométricas dentro de un reactor, donde son calentados a temperaturas que superan la temperatura de fusión del polímero que se desea sintetizar, favoreciendo la formación de productos y pesos moleculares altos.

1.1.1.2 Policondensación en disolución

La presencia de un disolvente ayuda a disipar el calor de reacción permitiendo la separación de las especies monoméricas y en crecimiento.

1.1.1.3 Policondensación interfacial

Esta técnica es exclusiva de la policondensación, siendo su característica principal que la polimerización se produce en la interfase entre dos medios no miscibles, por lo que el parámetro que regula el proceso es la concentración de monómeros en la zona de interfase, resaltando que debe existir una agitación para garantizar el contacto de las ambas fases.

Se suele trabajar a temperatura ambiente y sólo se pueden utilizar monómeros muy reactivos.

1.1.2 Polimerización en Cadena (Poliadición por radicales libres)

El polímero en crecimiento en este tipo de reacción es un radical libre. Estas reacciones se caracterizan por presentar tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación (Ebewele, 2000).

Iniciación. Implica la activación del monómero transformándolo a un radical libre de manera espontánea, por la absorción de calor o irradiación de alta energía; aunque, usualmente 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 (Ebewele, 2000).

Propagación. Una vez que ya se obtiene el monómero iniciado, este se adiciona al doble enlace de un nuevo monómero para regenerar otro radical, localizando el centro activo en el extremo de la creciente cadena del polímero (Ebewele, 2000).

En ocasiones el electrón desapareado en el extremo de la cadena, interactúa con un electrón de algún enlace carbono-hidrógeno creando un nuevo sitio activo que originará una ramificación creciente en la cadena. A este proceso se le conoce como transferencia de cadena y es considerado, bajo ciertas condiciones, como un tipo de terminación.

Terminación. La terminación de la polimerización puede ser propia de las interacciones entre las cadenas, por ejemplo, puede existir una combinación de dos cadenas poliméricas en construcción dando como resultado la destrucción mutua de la actividad de crecimiento o también puede ser inducida añadiendo algún otro radical iniciador o un agente de terminación al sistema de polimerización (Ebewele, 2000).

Existen 4 técnicas principales de polimerización en cadena: polimerización en masa, suspensión, emulsión y disolución.

1.1.2.1 Polimerización en masa

Es el proceso más sencillo que se puede realizar y el que permite la obtención de polímeros con menor cantidad de monómero residual. Sin embargo, esta técnica requiere de un excelente control de temperatura y de agitación ya que existe un aumento rápido de la viscosidad en el medio de reacción.

La naturaleza altamente exotérmica y las altas energías de activación involucradas hacen muy difícil la disipación eficaz del calor de reacción lo que conlleva a que los iniciadores, que se descomponen térmicamente, reaccionan a una velocidad que depende fuertemente de la temperatura. Este tipo de problemas se pueden evitar llevando a cabo la reacción sólo hasta bajas conversiones o realizando la polimerización en varias etapas (Garrido, Ibarra & Marco, 2004).

1.1.2.2 Polimerización en disolución

Esta técnica resuelve los problemas presentes en la polimerización en masa ya que el disolvente utilizado mejora el proceso de transferencia de calor en la polimerización y disminuye la viscosidad del medio haciendo que el control de temperatura y el proceso de agitación sea más sencillo.

La presencia del disolvente, el cual, compromete la pureza del polímero y que el proceso de transferencia de cadena se vea favorecido son algunos de los problemas que presenta esta técnica.

1.1.2.3 Polimerización en suspensión

En esta polimerización un monómero muy poco soluble en agua es dispersado mediante agitación en un medio continuo acuoso, utilizando un agente de suspensión para estabilizar la emulsión; en caso de utilizar un disolvente orgánico el proceso se conoce como suspensión inversa. El iniciador que se utiliza es soluble en el monómero e insoluble en agua, por lo que la polimerización tiene lugar en el interior de las gotas del monómero (Garrido, Ibarra & Marco, 2004).

Como ventajas de la técnica observamos un buen control térmico y la fácil manipulación del producto final por la forma de perlas micrométricas que adopta. Sin embargo las perlas obtenidas contienen agentes de suspensión por lo que es necesaria una excelente técnica de purificación posterior a la síntesis (Garrido, Ibarra & Marco, 2004).

1.1.2.4 Polimerización en emulsión

Aunque el procedimiento es muy similar al de la técnica de polimerización en suspensión, existen dos variantes que hacen que el proceso cambie bruscamente. En primer lugar el iniciador utilizado es soluble en agua e insoluble en el monómero. La segunda diferencia radica en el tipo y la concentración del surfactante que suele ser mucho mayor en comparación con la polimerización en suspensión. El resultado es una dispersión de partículas nanométricas, estables coloidalmente, en la fase continua acuosa (Garrido, Ibarra & Marco, 2004).

1.2 Polímeros comerciales

Los polímeros poseen una gran cantidad de propiedades que permiten utilizarlos para fabricar diversos objetos que nos ayudan a facilitar nuestra vida cotidiana.

Como muestra principal tenemos a los plásticos denominados *commodities* que son los de mayor consumo en el mercado. Ejemplos de este tipo de materiales son el poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET), polietileno (PE), entre otros.

Por otro lado tenemos a los plásticos de ingeniería que presentan buenas propiedades mecánicas, una elevada resistencia al ataque por productos químicos y al desgaste de tal manera que son utilizados para sustituir a diversos materiales. Los policarbonatos (PC) son ejemplares de este tipo.

1.2.1 Poliestireno

El poliestireno es un polímero *commodity thermoplastic* caracterizado por su fácil manipulación en la creación de diversos objetos.

1.2.1.1 Monómero Estireno

El estireno ($C_6H_5-CH=CH_2$), llamado comúnmente como vinilbenceno, es uno de los monómeros vinílicos más antiguos conocidos y de mayor producción en el mundo debido a que tiende a polimerizar y copolimerizar con facilidad.

Los procesos más antiguos de obtención del estireno como la cloración de la cadena lateral del etilbenceno seguido de la deshidrocloración o la oxidación de etilbenceno a acetofenona con la sucesiva hidrogenación, ya no son usados.

El método de síntesis empleado en la actualidad es la deshidrogenación catalítica del etilbenceno, figura 1.1 ($\Delta H=118$ KJ/mol a 298 K) (Weissenmel & Arpe, 1981).

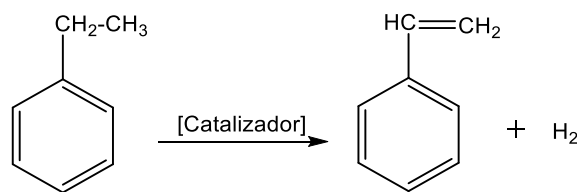


Figura 1.1. Deshidrogenación catalítica del etilbenceno.

Tabla 1.1. Propiedades del monómero estireno.

Propiedad	
Estado físico a 25 °C	Líquido incoloro
Peso molecular (g/mol)	104.14
Densidad a 20°C	0.906 g/dm ³
Punto de ebullición	145 °C
Punto de congelación	-31 °C
Índice de refracción	1.546 nD
Calor de polimerización a 25°C	-70.67 KJ/mol

El estireno puede actuar como centro electro-donador o electro-aceptor por lo que suele polimerizar comúnmente vía radicales libres. La iniciación puede ser por vía térmica o mediante la utilización de iniciadores tales como los peróxidos (Wünsch, 2000). Sin embargo, también puede ser polimerizado por vía iónica bajo diversas condiciones de reacción.

Así como la homopolimerización es muy común, el estireno puede copolimerizar con una gran variedad de monómeros.

Tabla 1.2. Valores de las relaciones de reactividad del estireno^a con diferentes monómeros.

Monómero 2	r ₁ ^b	r ₂ ^c	Temperatura (°C)
Acilonitrilo	0.4	0.004	60
Butadieno	0.5	1.40	50
Anhídrido maleico	0.014	0.0	80
Metacrilato de metilo	0.52	0.46	60
m-Divinilbenceno	0.65	0.60	60

a: Monómero 1, b: $r_1 = k_{11}/k_{12}$, c: $r_2 = k_{22}/k_{21}$

1.2.1.2 Propiedades y aplicaciones

El producto de la polimerización del estireno puro se denomina poliestireno cristal o poliestireno de uso general. Dicho compuesto es un polímero lineal y amorfo, por lo que suele ser transparente.

Su facilidad de fabricación debido a su baja viscosidad y accesible temperatura de reblandecimiento, de 90 a 95 °C, permite que sea moldeado por inyección logrando obtener sin dificultad objetos de paredes delgadas y de diversas formas.

Es estable frente a ácidos, álcalis, alcoholes, aceites minerales y tampoco es afectado por la humedad en el ambiente.

Las aplicaciones principales del poliestireno suelen ser la fabricación de envases mediante extrusión-termoformado, objetos diversos mediante moldeo por inyección y aislantes térmicos en construcción (Garrido, Ibarra & Marco, 2004).

1.2.2 Policarbonatos

Los policarbonatos (PC) son un tipo especial de poliésteres que reciben su nombre debido a que el grupo carbonato (-O-(C=O)-O-) forma parte de su unidad monomérica, figura 1.2.

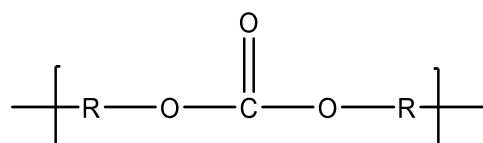


Figura 1.2. Estructura general de un policarbonato.

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

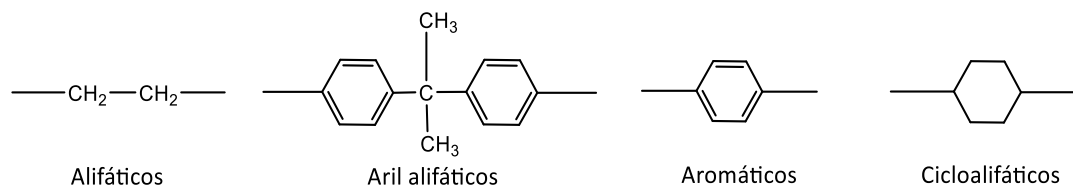


Figura 1.3. Ejemplos de sustituyentes en un policarbonato.

1.2.2.1 Monómeros Alilcarbonato

Los compuestos alilcarbonato son algunos de los monómeros utilizados en la síntesis de policarbonatos (PC). Están formados por grupos carbonato, sustituyentes alquílicos o arílicos y poseen insaturaciones terminales tipo alilo (Solomon David H. & Qureshi A., 1996).

Un método para preparar estos monómeros es haciendo reaccionar alilcloroformiato con un hidroxiaácido, método empleado en el presente trabajo, o un glicol en presencia de un medio básico (Solomon David H. & Qureshi A., 1996).

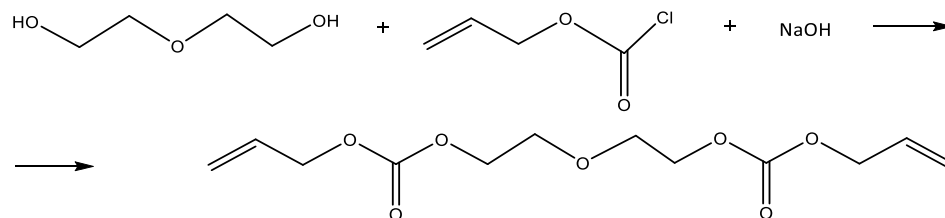


Figura 1.4. Reacción entre un hidroxiaácido y el alilcloroformiato para obtener monómeros dialilcarbonatos.

Un segundo método de obtención es mediante la reacción de un glicol y fosgeno obteniendo un glicol biscloroformiato que posteriormente reacciona con un alcohol alílico en medio básico (Solomon David H. & Qureshi A., 1996).

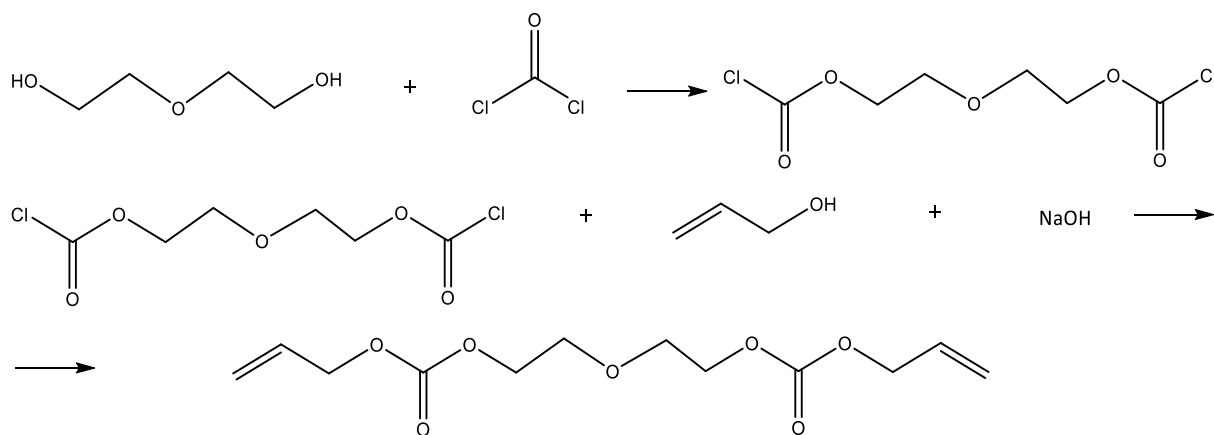


Figura 1.5. Reacción entre un glicol y un fosgeno para obtener monómeros dialilcarbonatos.


Cabe señalar que este tipo de monómeros, así como los vinilcarbonatos, son pocos comerciales y que además los monómeros alílicos son menos reactivos que los vinílicos.

Estudios anteriores muestran que algunos monómeros monoalílicos no forman homopolímeros de alto peso molecular; esto se puede explicar por la baja activación del doble enlace debido a la alta labilidad del átomo de hidrogeno unido al tercer carbono, el cual, tiende a finalizar el crecimiento radicalario por desproporción. Sin embargo existen reportes que indican que con el incremento de grupos alilo dentro de la estructura monómerica se aumenta la reactividad de esta (De la Rosa F., 2004).

1.2.2.2 Propiedades y Aplicaciones

Los policarbonatos que se encuentran constituidos por grupos funcionales que generan un impedimento estérico, poseen una gran resistencia térmica y alta viscosidad. La flexibilidad de las cadenas que ceden ligeramente bajo presión regresando a su forma original sin romperse permite que sean resistentes a los impactos y que puedan ser empleados como equipo de protección (Ultra Plas, 2008).

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 en algunos casos llega a sustituirlo (Chase, Kozlowski & Krause, 1997).



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 (Esteban & Franco, 2006).

1.3 Copolímeros

Los copolímeros son polímeros que provienen de la polimerización de diferentes unidades monoméricas denominadas comonómeros (Billmeyer, 2004).

La producción de éstos es una práctica muy frecuente para conseguir materiales con propiedades específicas que cada homopolímero por separado no es capaz de ofrecer ya que al variar las proporciones y la distribución de los respectivos comonómeros dentro de las cadenas se influye en las propiedades del copolímero como en la tenacidad, viscosidad y estabilidad térmica. Ejemplos de éstos son los copolímeros derivados del estireno como el acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), donde la resistencia al impacto, a hidrocarburos y aceites del poliestireno se incrementa por lo que es utilizado en pequeña maquinaria y electrodomésticos; el copolímero estireno/acrilonitrilo (SAN), que apareció posteriormente al ABS, posee propiedades similares al anterior pero con la diferencia de que este conserva la transparencia del poliestireno original siendo utilizado en sectores donde la visibilidad y resistencia es necesaria (Miravete, 1995). El copolímero estireno/butadieno de alto impacto (HIPS), es capaz de soportar impactos más violentos sin romperse siendo su inconveniente principal la opacidad (Bilurbina & Liesa, 1990).

Los copolímeros de policarbonatos son menos frecuentes de encontrar ya que éstos por si solos poseen propiedades que satisfacen las necesidades dependiendo de su aplicación.

La clasificación de los copolímeros suele ser muy extensa, como se aprecia en la figura 1.6. Sin embargo, en este trabajo de investigación nos enfocaremos en describir los apartados referentes a la estructura de la cadena y distribución de las unidades monoméricas que nos permitirán entender los resultados obtenidos.

1.3.1. Estructura de la cadena

La estructura del copolímero obtenido es determinada por la funcionalidad de los monómeros, es decir, por el número de grupos funcionales reactivos por molécula. Por otro lado, la naturaleza de los grupos funcionales influye en la estructura ya que se pueden originar interacciones que permitan o no el entrecruzamiento de las cadenas.

Se denomina como copolímero lineal a aquel copolímero donde los monómeros forman una línea simple. Estos copolímeros pueden crear hebras de fibras e incluso formar una red que puede ser muy resistente y difícil de atravesar.

Los copolímeros ramificados son aquellos donde las ramas que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de reacciones locales que ocurren durante reacción de síntesis (Callister W. D., 1996). La ramificación impide el movimiento molecular dando como resultado un incremento en la resistencia a la deformación y al agrietamiento por esfuerzo.

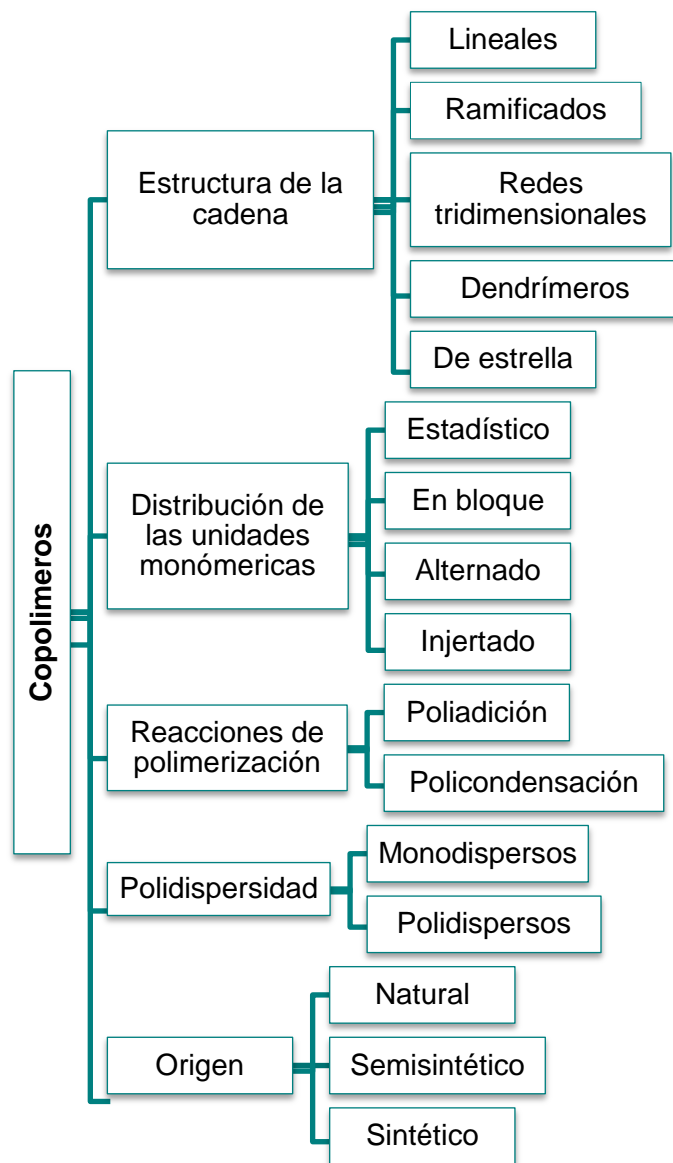



Figura 1.6. Clasificación general de los copolímeros.

Comúnmente los copolímeros lineales y ramificados son considerados materiales termoplásticos, los cuales se endurecen al enfriarse y al calentarse suelen ablandarse, inclusive algunos de éstos llegan a fundirse, siendo ambos procesos reversibles. Es decir, se pasa de un estado de equilibrio a uno final pudiéndose retomar las características iniciales. Dichos copolímeros suelen ser moldeados mediante un cambio brusco de temperatura (Douglas, McDaniel & Alexander, 1994).

Cuando un copolímero posee cadenas adyacentes unidas por enlaces covalentes (Carraher, 2003) es denominado copolímero entrecruzado o de redes tridimensionales. Las redes tridimensionales se logran cuando existen varios puntos de unión en la cadena principal (Callister W. D., 1996). Los



materiales de este tipo suelen ser más resistentes y estables debido a que por su estructura entrecruzada dichos compuestos no funden ni se solubilizan y son conocidos como termoestables.

1.3.2 Distribución de las unidades monoméricas

Si los monómeros que constituyen las cadenas poliméricas se encuentran distribuidos de manera aleatoria, el copolímero se puede clasificar como copolímero al azar. Sin embargo, si las unidades monoméricas se van alternando en la cadena, es llamado copolímero alternado.

Los copolímeros en bloque, como su nombre indica, poseen los monómeros del mismo tipo enlazados entre sí formando una especie de homopolímero o “bloque” dentro de la cadena.

En caso de que la cadena principal del copolímero se encuentre formada por un solo tipo de unidad monomérica y todas las cadenas laterales estén constituidas por el otro tipo de unidades se conoce como copolímero de injerto.

1.4 Importancia comercial de los Polímeros

Actualmente la demanda de materiales poliméricos en el mundo se ha incrementado de manera exponencial en los últimos años (Castro, 2011).

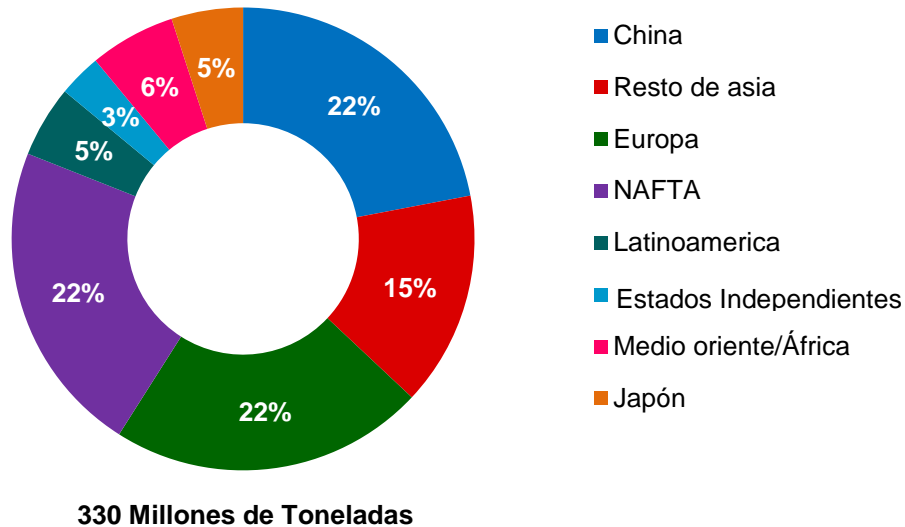


Figura 1.7. Consumo global de plásticos 2015.

En el caso particular de México, desde el año 2009, el consumo y la producción de plásticos no presentó un crecimiento sostenido. Sin embargo, entre el 2013 y el 2015 la producción aumentó en un 6.3%, el consumo en un 8.9% y las exportaciones alcanzaron un máximo de 1.96 millones de toneladas lo que representa un 39.7% de la producción anual (De la tijera, 2016)

Analizando el grafico mostrado en la figura 1.8 podemos percatarnos que aproximadamente el 12% del consumo total por año en nuestro país, corresponde a poliestireno y sus derivados.

El 45% de poliestireno es exportado, figura 1.9, ya que el costo del monómero es muy elevado, y actualmente se ha incrementado su capacidad de transformación. Por otra parte, los copolímeros ABS (Acilonitrilo/Butadieno/Estireno) y SAN (Estireno/Acilonitrilo) son importados debido a sus bajos costos (Conde M.P., 2012).

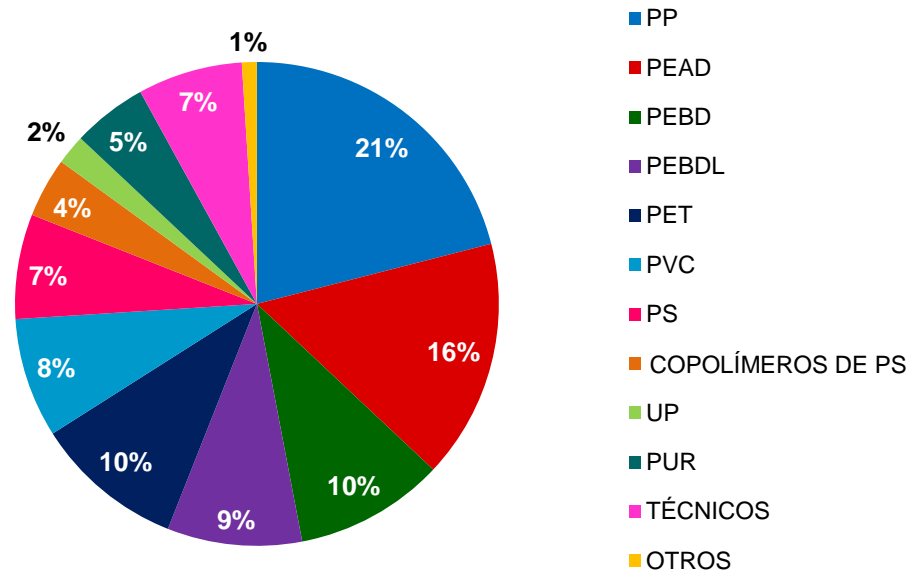


Figura 1.8. Consumo tonelada por año segmentado por tipo de plástico en México (2011).

Fuente: Mónica Conde para PEMEX.

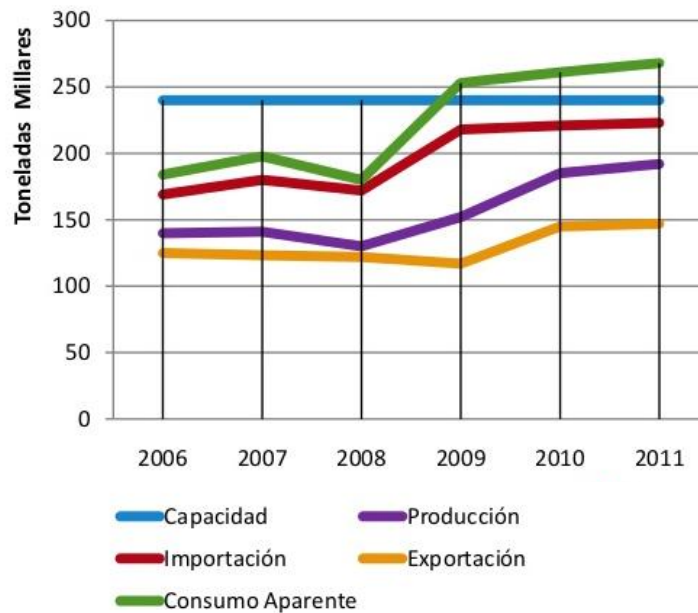
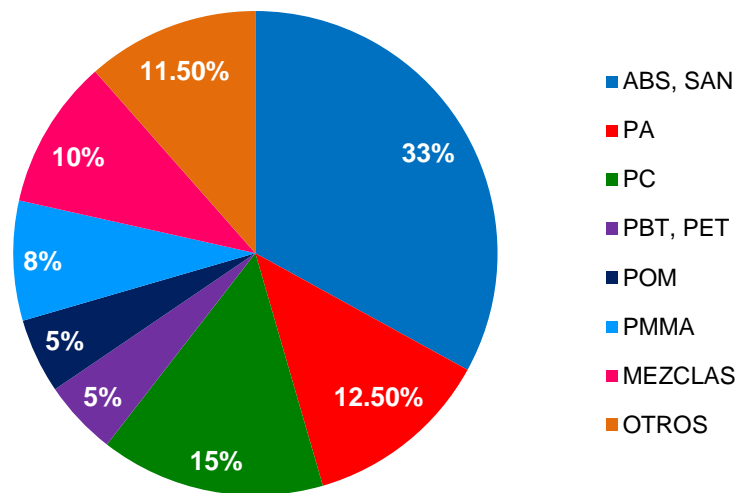


Figura 1.9. Información de los copolímeros de poliestireno en México (2011).

En el caso de los plásticos de ingeniería, según un estudio de Plastic Europe, la demanda mundial en 2011 fue del 10%, figura 1.10, debido al reemplazo de materiales plásticos como los *commodities*, vidrio y metales por resinas de este tipo gracias a su mejor resistencia al impacto, propiedades ópticas y mecánicas.



21.5 Millones de Toneladas

Figura 1.10. Demanda global de plásticos de ingeniería (2011).

Una de las principales industrias que trabaja con este tipo de materiales es la automotriz, la cual, ha decidido actualmente invertir en la creación de plantas en nuestro país por lo que se espera que la demanda crezca a una tasa anual del 9.6%, desde US\$758 millones en 2011 hasta US\$1,310 millones en el 2017 (Maya D. G. & Delgado E., 2012).

Considerando la información de este apartado podemos concluir que el estudio de nuevos copolímeros derivados del poliestireno y de policarbonatos para buscar nuevas aplicaciones es un proyecto novedoso y muy viable para las industrias dedicadas a la producción de plásticos.

Objetivos

Objetivos generales

El objetivo de este trabajo es obtener copolímeros que posean la ventaja de la funcionalidad. Caracterizar los copolímeros sintetizados, comparar las propiedades de dichos compuestos e inferir cuál de éstos podría ser aplicado comercialmente.

Objetivos particulares

- Mejorar la ruta sintética del monómero ácido 4-alicarbonato benzoico.
- Comparar y correlacionar los datos obtenidos por la difracción de rayos X del monocristal y del monómero Ac.4ACBz en polvo.
- Encontrar la mejor ruta de síntesis de los copolímeros derivados del estireno y del Ac.4ACBz.
- Caracterizar los copolímeros sintetizados, comparando con los resultados obtenidos en la caracterización del comonómero Ac.4ACBz.
- Identificar cuál de estos compuestos posee las mejores propiedades.

Hipótesis de investigación

El compuesto Ac.4ACBz puede formar copolímeros mediante la técnica de polimerización por radicales libres con estireno.

Las propiedades de los copolímeros sintetizados variarán con respecto al grado de funcionalización de estireno en la cadena, es decir, estas propiedades se modificarán conforme a la fracción de comonómero Ac.4ACBz utilizada en la ruta sintética.

Capítulo 2

Experimentación

2.1 Comonomero ácido 4-alilcarbonato benzoico

2.1.1 Síntesis del comonomero ácido 4-alilcarbonato benzoico

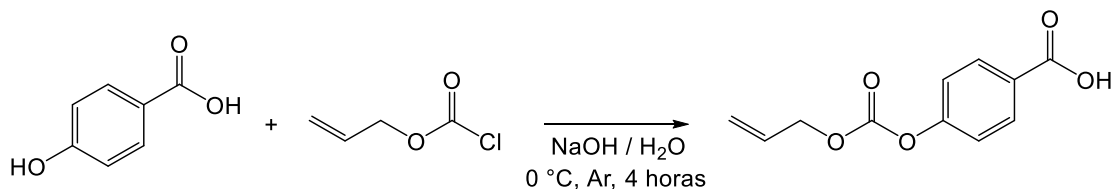


Figura 2.1. Reacción global de la síntesis del comonomero Ac.4ACBz.

La reacción de síntesis del comonomero Ac.4ACBz se realizó en un medio acuoso (45 mL) por un tiempo aproximado de 4 horas con agitación constante bajo un continuo flujo de Argón de alta pureza utilizando los reactivos y las cantidades mostradas en la tabla 2.1.

Es importante señalar que los reactivos utilizados son de grado reactivo y no se someten a ningún proceso de purificación previo.

Tabla 2.1. Cantidades empleadas en la síntesis del comonomero Ac.4ACBz.

Reactivo	Fórmula	Masa molar (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/ml)	Estado de agregación	Cantidad (g)
Cloroformiato de alilo	C ₄ H ₅ ClO ₂	120.53	97	1.13	Líquido	12.47
Ácido 4-hidroxibenzoico	C ₇ H ₆ O ₃	138.12	99	0.52	Sólido	9.30
Hidróxido de sodio	NaOH	39.99	98.6	2.13	Sólido	5.20

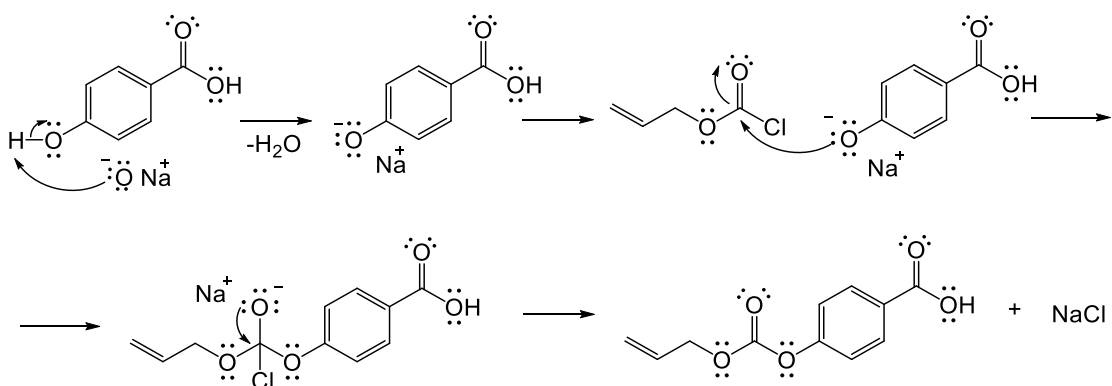


Figura 2.2. Mecanismo de la reacción de síntesis del comonomero Ac.4ACBz.

2.1.1.1 Metodología de reacción

El sistema de reacción es montado utilizando grasa de silicona para sellar las conexiones entre los materiales que fueron secados previamente a una temperatura aproximada de 40 °C. Ya teniendo el sistema de reacción se hace pasar un flujo constante de Argón durante 15 minutos para purgar el sistema.

Una vez que los reactivos fueron pesados el flujo de Argón se incrementó para poder añadirlos al reactor. En un inicio, se añaden 5 ml de agua destilada y posteriormente el ácido 4-hidroxibenzoico (Ac.4HBz) y el NaOH, por último fueron adicionados los 40 ml restantes de agua destilada.

Después de unos minutos se logró observar la disolución total de los reactivos e inmediatamente se colocó un baño de hielo alrededor del sistema para mantener la temperatura aproximadamente a 0 °C. Consecutivamente se procedió a agregar el cloroformiato de alilo (CFA) al embudo de adición e iniciar su goteo sobre el medio, el goteo fue constante a lo largo de toda la reacción.

Aproximadamente en 1 hora se pudo apreciar la formación de un sólido blanco.



Figura 2.3. Disolución de H₂O/NaOH /Ac.4HBz (izquierda). Sólido blanco formado al entrar en contacto la solución H₂O/NaOH/ Ac.4HBz con CFA (Derecha).

2.1.1.2 Purificación

Una vez terminada la reacción, el monómero es retirado del medio mediante filtración. El sólido obtenido fue lavado con 40 ml de agua destilada y consecutivamente con 40 ml de hexano a temperatura ambiente. Las aguas madres fueron extraídas 3 veces con diclorometano y posteriormente el disolvente fue evaporado haciendo uso del rotavapor, esto para recuperar monómero disuelto en ellas. El producto obtenido fue secado a 30 °C en una estufa convencional.

Después se realizó la purificación del sólido por columna, utilizando como eluyente acetato de etilo. La primera fracción obtenida correspondió al monómero puro Ac.4ACBz (222.19 g/mol).

Tabla 2.2. Rendimiento de la síntesis del monómero Ac.4ACBz*.

Producto	Rendimiento teórico (g)	Rendimiento bruto (g)	Rendimiento bruto (%)	Rendimiento purificado (g)	Rendimiento purificado (%)
Ac.4ACBz	14.90	11.90	79.87	7.48	49.66

*Síntesis G, tabla 2.3.

Es importante señalar que la ruta sintética reportada en la bibliografía (De la Rosa F., 2004), síntesis A tabla 2.3, fue optimizada, síntesis F y G tabla 2.3. Los datos comparativos se observan en la figura 2.4.

Tabla 2.3. Comparación de las síntesis para obtener el monómero Ac.4ACBz.

Síntesis	CFA (ml)	Ac. 4HBz (g)	NaOH (g)	H ₂ O (ml)	Rendimiento purificado (g)	Rendimiento purificado (%)
A	22.00	17.61	10.20	80.00	1.20	4.20
B	10.00	9.36	5.20	75.00	3.30	22.00
C	23.00	17.63	10.20	80.00	1.57	5.60
D	20.00	15.10	8.40	80.00	4.64	19.10
E	10.00	9.35	5.20	50.00	5.15	23.50
F	11.00	9.29	5.20	45.00	7.51	50.20
G	11.00	9.25	5.20	45.00	7.48	49.66

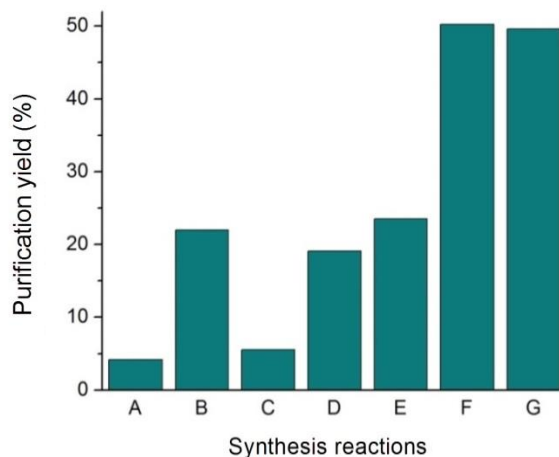


Figura 2.4. Comparación de la síntesis para obtener el comonómero Ac.4ACBz.

2.2 Copolimerizaciones

Se empleó la técnica de polimerización en masa para la síntesis de copolímeros del ácido 4-alilcarbonato benzoico y el estireno. El iniciador utilizado fue peróxido de benzoilo (BPO).

Durante este apartado se utilizará la notación CXAY donde XA representa el porcentaje en peso de la alimentación del comonomero Ac.4ACBz y Y las condiciones bajo las que se llevaron a cabo las correspondientes reacciones.

2.2.1 Copolimerizaciones bajo atmósfera inerte por 24 horas

Estas copolimerizaciones se realizaron a una temperatura cercana a 90° C bajo atmósfera inerte (i), manteniendo un flujo de argón constante durante toda la copolimerización, durante 24 horas.

Las cantidades utilizadas se mencionan a continuación en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Cantidades y proporciones de las copolimerizaciones bajo atmósfera inerte a 90°C durante 24 h.

	% A4CBz	g A4CBZ	X A4CBz	% S	g S	ml S	X S	% BPO	g BPO	g Totales
C10Ai	10	0.15	0.10	90	1.35	1.49	0.90	4	0.06	1.5
C15Ai	15	0.23	0.15	85	1.27	1.40	0.85			
C40Ai	40	0.60	0.40	60	0.90	0.99	0.60			
C65Ai	65	0.98	0.65	35	0.52	0.57	0.35			
C90Ai	90	1.35	0.90	10	0.15	0.16	0.10			

A4CBz: Comonomero ácido 4-Alilcarbonato benzoico.
S: Comonomero Estireno.

2.2.1.1 Metodología de copolimerización

- I. El material utilizado fue previamente secado a una temperatura de 60 °C. Posteriormente se procedió a montar el sistema de reacción, utilizando grasa silicona en cada una de las conexiones para garantizar un mejor hermetismo.
- II. El sistema fue desgasificado utilizando una bomba de vacío Welch 1399 DuoSEAL® por 15 minutos. Al término de este tiempo se hizo pasar un flujo constante de Argón y el matraz de reacción se mantuvo a una temperatura de 50 °C, por aproximadamente 20 minutos.
- III. A continuación los reactivos fueron añadidos al matraz de reacción, por lo que se aumentó ligeramente el flujo de argón mientras se realiza esta acción.
- IV. Consecutivamente al termino de dicha acción el flujo de Argón se disminuyó y se aumentó la temperatura a aproximadamente 90 °C.

2.2.1.2 Purificación

Una vez que cada una de las copolimerizaciones finalizó, se observó la formación de monocristales dentro de los matraces de reacción, figura 2.5, lo que indica que tanto la temperatura, como el tiempo de reacción y el flujo constante de Argón permitieron que el monómero fuera capaz de sublimar.



Figura 2.5. Monocristales del monómero Ac.4ACBZ en un matraz de reacción.

Después de que los monocristales se extrajeron con sumo cuidado, se realizó la purificación de los copolímeros obtenidos, C10Ai, C15Ai, C40Ai. Cada uno de éstos se disolvió, por separado, en THF y precipitado en hexano, dicho proceso se repitió 3 veces hasta garantizar que se había eliminado todo el monómero residual.

En el caso de los copolímeros C65Ai y C90Ai se realizaron 4 lavados de ambos sólidos obtenidos con acetona, debido a que los copolímeros reticularon.

El rendimiento bruto y el experimental se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Rendimiento de las Copolimerizaciones bajo atmósfera inerte a 90 °C durante 24h.

	Rendimiento teórico (g)	Rendimiento experimental bruto (g)	Rendimiento experimental bruto (%)	Rendimiento experimental purificado (g)	Rendimiento experimental purificado (%)
C10Ai	1.5	0.57	37.99	0.23	10.31
C15Ai		0.12	7.82	0.05	3.61
C40Ai		0.29	19.21	0.09	6.23
C65Ai		0.56	31.54	0.26	17.07
C90Ai		0.41	27.18	0.16	10.52

Se observó que las condiciones bajo las que se realizaron estas copolimerizaciones no son las adecuadas para este tipo de monómero monoalílico, ya que al sublimar, se reduce la cantidad de especies que reacciona con estireno, además, al aumentar las concentraciones del comonómero Ac.4ACBz se favorece la reticulación.

2.2.2 Copolimerizaciones al vacío por 24 horas

Las condiciones bajo las que se realizaron dichas copolimerizaciones fueron similares a las condiciones de las copolimerizaciones bajo atmósfera inerte, la única variación fue que los sistemas de reacción fueron cerrados al vacío (v), tabla 2.6.

Tabla 2.6. Proporciones utilizadas en la copolimerización al vacío a 90°C durante 24 horas.

	% A4CBz	g A4CBZ	χ A4CBz	% S	g S	ml S	χ S	% BPO	g BPO	g Totales
C10Av	10	0.20	0.10	90	1.80	1.98	0.90	4	0.08	2
C15Av	15	0.30	0.15	85	1.70	1.87	0.85			
C40Av	40	0.80	0.40	60	1.20	1.32	0.60			
C65Av	65	1.30	0.65	35	0.70	0.77	0.35			
C90Av	90	1.80	0.90	10	0.20	0.22	0.10			

A4CBz: Comonómero ácido 4-Alilcarbonato benzoico.
S: Comonómero Estireno.

2.2.2.1 Metodología de copolimerización

En este proceso se utilizaron ampollitas en lugar de matraces convencionales.

Para realizar dichas copolimerizaciones se siguieron los pasos del I al III mostrados en el apartado 2.2.1.1 ya que antes de elevar la temperatura a 90 °C fue necesario enfriar con nitrógeno líquido el sistema de reacción para poder extraer la atmósfera presente en el medio con la bomba de vacío Welch 1399 DuoSEAL® con la finalidad de evitar que el estireno fuera succionado por accidente. Dicho enfriamiento fue repetido 3 veces y al término de este proceso el sistema fue sellado y la temperatura se incrementó levemente hasta alcanzar los 90 °C.

2.2.2.2 Purificación

La purificación de los copolímeros obtenidos fue la descrita en el apartado 2.2.1.2. Bajo estas condiciones no se observó ningún monocristal en el medio de reacción. Existe un ligero incremento en el rendimiento de estas reacciones y nuevamente es notoria la reticulación en C65Av y C90Av, tabla 2.7.

Tabla 2.7. Rendimiento bruto y experimental de la copolimerización al vacío a 90°C durante 24 horas.

	Rendimiento teórico (g)	Rendimiento experimental bruto (g)	Rendimiento experimental bruto (%)	Rendimiento experimental purificado (g)	Rendimiento experimental purificado (%)
C10Av	2	0.65	32.18	0.22	16.08
C15Av		0.91	45.65	0.36	23.16
C40Av		0.61	30.61	0.22	11.12
C65Av		0.45	22.35	0.28	13.81
C90Av		0.40	44.94	0.16	17.83

2.2.3 Copolimerizaciones al vacío por 3 horas y 4 horas

Considerando que el tiempo de vida media del peróxido de benzoilo es de 30 minutos a 90 °C, se realizaron 2 conjuntos de polimerizaciones al vacío disminuyendo el tiempo de reacción.

2.2.3.1 Metodología de copolimerización y purificación

La metodología y purificación utilizada para estas copolimerizaciones, fueron las descritas en la sección 2.2.2. Las proporciones empleadas se describen en la tabla 2.8, donde se asigna el número 3 y 4 al código de identificación para representar el tiempo de reacción. El rendimiento se observa en la tabla 2.9.

Tabla 2.8. Proporciones utilizadas en las copolimerizaciones al vacío a 90°C por 3 y 4 horas de reacción.

	% A4CBz	g A4CBZ	χ A4CBz	% S	g S	ml S	χ S	% BPO	g BPO	g Totales
C10A3	10	0.20	0.10	90	1.80	1.98	0.90	4	0.08	2
C15A3	15	0.30	0.15	85	1.70	1.87	0.85			
C40A3	40	0.80	0.40	60	1.20	1.32	0.60			
C65A3	65	1.30	0.65	35	0.70	0.77	0.35		0.06	1
C10A4	10	0.20	0.10	90	1.80	1.98	0.90		0.08	2
C15A4*	15	0.30	0.15	85	1.70	1.87	0.85			
C40A4	40	0.80	0.40	60	1.20	1.32	0.60			

A4CBz: Comonomero ácido 4-Alilcarbonato benzoico.

S: Comonomero Estireno.

*Síntesis realizada por duplicado. Caracterizaciones 3.4.1 hasta 3.4.7 del C15A4 de la primera síntesis.

Tabla 2.9. Rendimiento bruto y purificado de las copolimerizaciones al vacío por 3 y 4 horas de reacción.

	Rendimiento teórico (g)	Rendimiento experimental bruto (g)	Rendimiento experimental bruto (%)	Rendimiento experimental purificado (g)	Rendimiento experimental purificado (%)
C10A3	2	1.20	60.18	0.62	30.91
C15A3		0.98	49.06	0.63	31.44
C40A3		0.86	43.15	0.56	28.04
C65A3	1	0.41	41.07	0.10	10.37
C10A4	2	0.95	47.70	0.83	41.65
C15A4		1.19	59.37	0.78	39.18
C40A4		1.01	50.50	0.48	23.92

Comparando las últimas copolimerizaciones al vacío realizadas a diferentes tiempos de reacción, 24, 3 y 4 horas respectivamente, observamos que el rendimiento para los copolímeros con 10 y 15% de alimentación del comonomero Ac.4ACBz se duplica al pasar de 24 a 4 horas de reacción y, que al existir un 40% en la alimentación de este comonomero, es preferible mantener la reacción por un tiempo de 3 horas, Figura 2.6.

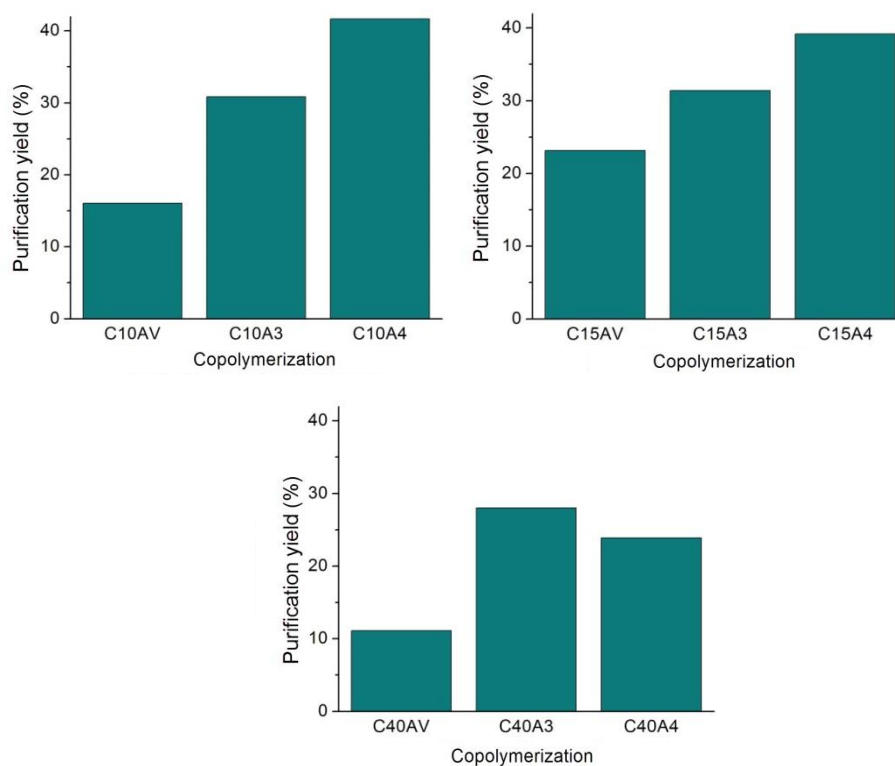


Figura 2.6. Comparación de las reacciones de copolimerización al vacío a 24h (C10AV, C15AV, C40AV), 3h (C10A3, C15A3, C40A3) y 4h (C10A4, C15A4, C40A4).

Los copolímeros obtenidos a partir de la metodología descrita en el apartado 2.2.3 fueron empleados para las caracterizaciones descritas en el tercer capítulo de este trabajo, no obstante, parece realmente interesante conocer cómo sería el comportamiento del homopolímero derivado del comonomero Ac.4ACBz (P4ACBz).

2.3 Síntesis del homopolímero derivado del ácido 4-Alilcarbonato benzoico (P4ACBz)

Debido a que las condiciones empleadas para las reacciones de polimerización permitieron la síntesis de los copolímeros deseados, éstas fueron utilizadas para sintetizar el homopolímero P4ACBz, tabla 2.10.

Tabla 2.10. Proporciones utilizadas en la homopolimerización al vacío a 90°C durante 3 horas.

	%	g	X	%	g	g
	A4CBz	A4CBz	A4CBz	BPO	BPO	Totales
P4ACBz	100	1.5	1	4.5	0.0675	1.5

En este caso se adicionó 4.5% de iniciador para favorecer la formación de centros activos, radicales, ya que como se mencionó en el apartado 1.2.2.1 la alta labilidad del átomo de hidrogeno unido al tercer carbono en los monómeros alílicos limita considerablemente el crecimiento de la cadena.

2.3.1 Metodología de homopolimerización

La metodología empleada fue la misma que para la que se describió en el apartado 2.2.3.1 Polimerización en vacío a 90 °C por 3 horas de reacción.

2.3.2 Purificación

Una vez que la reacción ha concluido se observó la formación de un sólido amarillento que se encontraba completamente adherido a las paredes del matraz de reacción.

Dicho sólido se intentó extraer tratando de solubilizarlo empleando varios disolventes. Sin embargo, el compuesto fue insoluble en cada uno de éstos y solamente se pudo extraer con dificultad empleando una espátula. En el fondo del matraz de reacción quedo adherido el resto del

reticulado en forma de una película completamente transparente la cual fue imposible de extraer, figura 2.7.



Figura 2.7. Película transparente adherida al fondo del matraz de reacción.

Esto indica que el material se encuentra formando retículos y por lo tanto sus propiedades no son comparables con la de los copolímeros sintetizados cuyas cadenas son lineales.

Una alternativa teórica para predecir el comportamiento del homopolímero P4ACBz es emplear un programa de simulación que nos permita estimar la estabilidad del compuesto P4ACBz; esto se describe en el capítulo 4.

Capítulo 3

Caracterización

3.1 Descripción de las técnicas y equipos empleados en la caracterización de los copolímeros

3.1.1 Espectroscopía IR

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 (Skoog, Holler & Crouch, 2007).

En el espectro infrarrojo la intensidad de absorción de una vibración, en particular depende del cambio del momento dipolar originado durante dicha vibración. Similar a la de una molécula diatómica (Hollas J. M., 2004).

Para las mediciones de la espectroscopia de IR del comonomero Ac.4ACBz, el homopolímero PS3 y los copolímeros se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer -Spectrum One FT-IR con un accesorio Universal ATR Sampling del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid España.

3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H)

Esta técnica se basa en el estudio de la absorción de radiofrecuencias por un núcleo magnéticamente activo, el cual, posee una cierta orientación antes de dicha absorción.

La frecuencia de la radiación absorbida se ve afectada por el ambiente químico del núcleo, es decir, por las interacciones con electrones y núcleos vecinos. El movimiento de los electrones alrededor del núcleo genera pequeños campos magnéticos, que generalmente se oponen al campo aplicado ocasionando que los núcleos interactúen con un campo efectivo, a este efecto se le conoce como desplazamiento químico. Por otra parte, cuando el núcleo interactúa con un momento magnético de un núcleo adyacente se produce un cambio en la distribución electrónica provocando un desdoblamiento en los niveles de energía (Skoog D. A., Holler F. J & Crouch S. R., 2007).

Todos los espectros de RMN ^1H se registraron en un espectrómetro NMR Mercury-300BB de 400 MHz del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid España. Para cada análisis se utilizó 0.012 g de muestra y se empleó cloroformo deuterado como disolvente.

3.1.3 Termogravimetría (TGA)

La técnica de termogravimetría se encarga de medir la pérdida de masa y la velocidad, de dicha pérdida, de una muestra determinada en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera

controlada. Es utilizada principalmente para determinar la estabilidad oxidativa de los materiales y en algunos casos su composición (Sichina, W. J., 2007).

Para la determinación de las curvas de degradación (TGA) el equipo utilizado fue un TGA Q500 Automático del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid España.

3.1.4 Microscopía de Luz polarizada (POM)

El microscopio de luz polarizada es una modificación del microscopio óptico en el que se coloca un polarizador, el cual transmite la luz en una determinada dirección de oscilación. Los sistemas cristalinos tienen la capacidad de girar el plano de luz polarizada, dicha propiedad se conoce como birrefringencia (Billmeyer, 2004).

Se empleó un microscopio Carlzeiss Jena acoplado a una placa calefactora Mettler Fp82HT para poder hacer seguimiento del proceso de calentamiento y enfriamiento del comonomero Ac.4ACBz del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid España.

3.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo fijo o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas (Suriñach S. et al, 1992).

Los termogramas se registraron en un equipo DSC Q100 conectado a un sistema de enfriamiento con flujo de nitrógeno con una velocidad de 30 mL/min del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid España.

3.1.6 Difracción de rayos X (XRD)

Los fenómenos de difracción de rayos X de los cristales se atribuyen a interferencias entre dos o más ondas producidas a partir de las diferencias en la longitud de la trayectoria de las mismas y un cambio en la amplitud relacionada con la diferencia de fase (Waseda Y., Matsubara E. & Shinoda K., 2011). Esto origina un patrón de difracción que permite conocer el arreglo atómico en una muestra.

Para el análisis de difracción de rayos X en polvos, se hizo uso del equipo Bruker DS Advance a temperatura ambiente en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones científicas (ICTP-CSIC) en Madrid España. En el caso de los datos para el monocristal Ac.4ACBz, éstos fueron colectados a 180 K en un difractómetro Oxford-Gemini-Atlas, usando radiación de Cu-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los efectos de absorción fueron corregidos usando

una corrección de absorción numérica analítica con un modelo de cristal multifacético (Clark R. C. and Reid J. S., 1995) y las estructuras se resolvieron y refinaron utilizando los programas SHELX sin restricciones (Sheldrick. George M., 2008). 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 $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$ (átomo portador) para grupos CH y OH y $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}$ para grupos metilo. Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP).

3.1.7 Viscosidad intrínseca (η)

Este parámetro se obtiene midiendo el tiempo de flujo de una solución polimérica, a una cierta temperatura, en viscosímetros capilares generalmente del tipo Ubbelohde, figura 3.1, (ASTM D446).

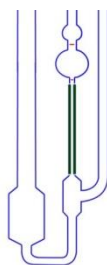


Figura 3.1. Viscosímetro Ubbelohde.

A partir de la ecuación de Poiseuille, ecuación 3.1, que relaciona las viscosidades de la disolución (η) con el disolvente puro (η_0), el primer parámetro que se obtiene del ensayo es la viscosidad relativa (η_r), ecuación 3.2

$$\eta = A t \rho \quad (3.1)$$

$$\eta_r = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0} \quad (3.2)$$

Considerando que esta aproximación es válida para disoluciones diluidas, es decir, $\rho/\rho_0=1$ la ecuación anterior se reduce a:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.3)$$

Para conocer como es la variación de la viscosidad de la disolución con respecto a la del disolvente puro, es necesario conocer la viscosidad específica (η_{sp}), ecuación 3.4.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (3.4)$$

Sin embargo, mediante las técnicas experimentales se obtiene la viscosidad intrínseca $[\eta]$, parámetro que relaciona la variación de la viscosidad de la disolución considerando la concentración. En este caso se utilizó la ecuación de Solomon, ecuación 3.5, (Solomon & Ciuta, 1962), con la cual solamente se requiere un único análisis de viscosidad con una cierta concentración.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (3.5)$$

3.1.8 Medida de transparencia

La transparencia es una propiedad óptica de los materiales. Un material se considera transparente cuando permite el paso de la luz y se puede observar con claridad a través de éste.

Es importante conocer la transparencia de los materiales sintetizados ya que como sabemos ambos comonomeros son precursores de homopolímeros que se caracterizan por ser altamente transparentes.

En este análisis se midió la intensidad de la luz transmitida a través de unas películas, preparadas en una prensa Collins mediante un calentamiento (120 °C) a una cierta presión (20 bar) y posteriormente un enfriamiento rápido, utilizando un microscopio óptico.

La transmitancia puede definirse de acuerdo a la ecuación 3.6 relacionando la intensidad inicial y la intensidad transmitida.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.6)$$

3.1.9 Microdureza

La dureza es la resistencia de un material a ser rayado o penetrado por un objeto y se encuentra relacionada con algunas propiedades mecánicas de éste.

Los ensayos que se realizan para medir la dureza de los materiales constan de un equipo óptico que permite enfocar un área determinada y un indentador con una cierta carga. Estos ensayos son clasificados considerando diferentes parámetros:

Dependiendo de la manera en que es aplicada la carga, los ensayos son clasificados como dinámicos o estáticos. En los ensayos dinámicos la carga es aplicada en forma de impacto donde la dureza se conoce a partir de la energía de rebote del indentador sobre la superficie de la muestra; en el caso de los ensayos estáticos, el indentador presiona la superficie y la medida de la dureza se obtiene relacionando la carga aplicada y la huella generada (Gonzales & Ay Palazon, 1973).

Considerando la geometría del indentador. Si el penetrador es de forma esférica, éste se conoce como indentador Brinell; en caso de que posea una forma piramidal y posea 3 o 4 caras son conocidos como Berkovich o Vickers respectivamente (Fidalgo J. A., Fernández M.R. & Fernández N., 2016).

Las pruebas de microdureza realizadas a los filmes de cada uno de los copolímeros sintetizados se realizaron en un equipo DUH-211 empleando una fuerza de 10 mN con un indentador triangular 115 en la Escuela de Ingenieros superior industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

3.1.10 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Esta técnica cromatográfica sólido-líquido permite separar polímeros polidispersos, constituidos por una mezcla de cadenas poliméricas de distintos pesos moleculares, en fracciones de acuerdo con su tamaño empleando un gel con una estructura entrecruzada. Las moléculas de bajo peso molecular se retienen mucho más tiempo en el gel, permitiendo que las fracciones con alto peso molecular se separen mucho antes (Seymour & Carraher, 2002).

La muestra fue monitoreada usando un detector de índice de refracción Agilent 1260. La adquisición de datos se realizó empleando el software Jordi GPC.



3.2 Caracterización del monómero Ac.4ACBz

3.2.1 Solubilidad

Es importante conocer los solventes en los cuales es soluble el comonomero Ac.4ACBz, sintetizado en el laboratorio, ya que algunas de las técnicas de caracterización más importantes se realizan en disolución.

Podemos observar en la tabla 3.1 que dicho compuesto tiende a solubilizarse, a temperatura ambiente, en un número considerable de disolventes orgánicos, sin embargo, al elevar la temperatura podemos lograr que este compuesto sea parcialmente soluble en agua y hexano.

Tabla 3.1. Solubilidad de monómero Ac.4ACBz puro a temperatura ambiente (~25 °C).

Solvente	Soluble	Insoluble	Parcialmente soluble
Acetona	•		
Acetato de etilo	•		
Agua*			• T=90 °C
Cloroformo	•		
Diclorometano	•		
Dimetilsulfoxido	•		
Etanol	•		
Éter de petróleo		•	
Éter etílico		•	
Hexano*			• T=80 °C
Metanol		•	
Tetrahidrofurano	•		
Éter de Petróleo		•	
Et-OH/Acet-Et (50-50)		•	
Acetona/CHCl ₃ (60-40)	•		
Et-OH/ Diclorometano(50-50)	•		
Et-OH/ Acetona(50-50)	•		

*Método de extracción por Soxhlet.

3.2.2 Espectroscopía IR

El monómero Ac.4ACBz se caracteriza por ser un compuesto con gran funcionalidad, por lo que un análisis de absorción, como lo es la espectroscopía IR, nos permitirá conocer las vibraciones respectivas a cada grupo funcional y así garantizar que efectivamente el producto obtenido en la síntesis es el deseado.

El experimento fue realizado a temperatura ambiente con la muestra sólida previamente triturada y secada al vacío.

La tabla 3.2 describe cada una de las bandas de absorción observadas, mientras que la figura 3.2 muestra el espectro IR del comonómero ácido 4-Alilcarbonatobenzoico (Ac.4ACBz).

Tabla 3.2. Descripción de las frecuencias características del comonómero Ac.4ACBz.

Frecuencia (cm^{-1})	Correspondencia
3086	Estiramiento =C-H aromático.
3175-2463	Estiramiento O-H del ácido carboxílico (dímero).
2982	Estiramiento $-\text{CH}_2-$ alifático.
2681	Estiramiento C-H alcanos.
1940	Combinación de frecuencias C-H Sobretonos.
1759	Estiramiento del grupo C=O del grupo carbonato.
1684	Alargamiento C=O del grupo carbonilo del ácido carboxílico.
1606	Alargamiento del enlace $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$.
1202	Alargamiento del enlace C-O presente en el grupo carbonato.
993	Banda media de deformación por flexión fuera del plano del enlace $=\text{CH}_2$.
770	Flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición para.

De acuerdo a la descripción mostrada en la tabla anterior, podemos observar que se encuentran descritas las vibraciones características de un anillo aromático di sustituido, asimismo del grupo alilo, carbonato y del ácido carboxílico, por lo que podemos intuir que el producto de síntesis propiamente purificado posee la funcionalidad característica del comonómero Ac.4ACBz.

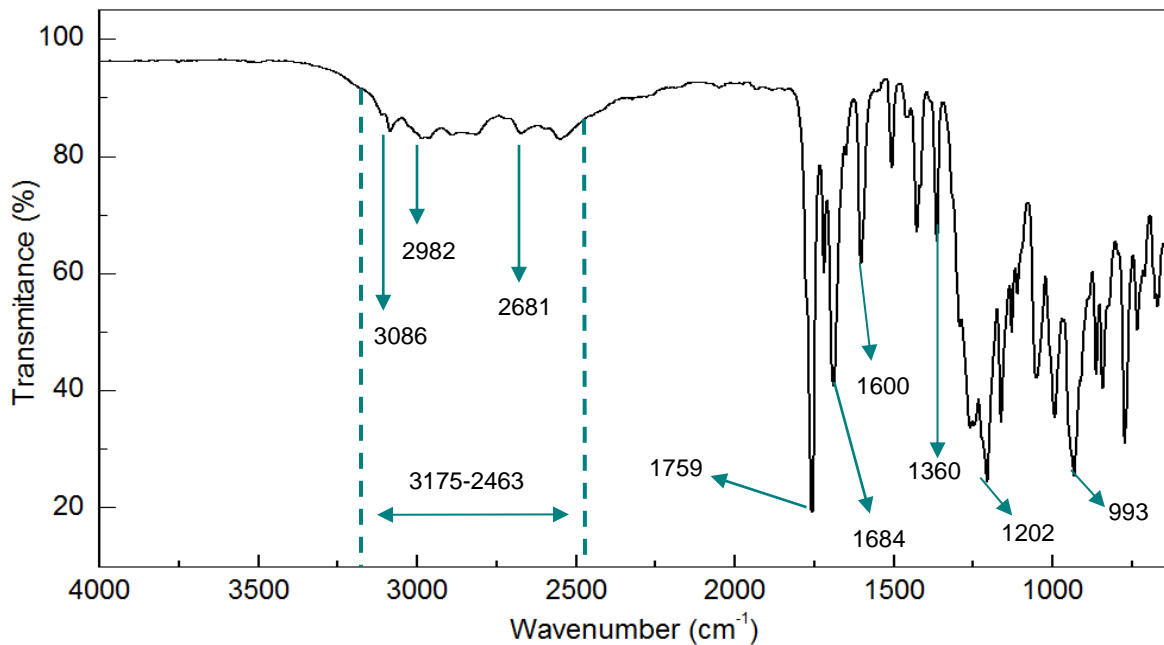


Figura 3.2. Espectro IR del monómero Ac.4ACBz (muestra en polvo).

Analizando el espectro, se puede observar una banda ancha en la región $3175 - 2463 \text{ cm}^{-1}$ que además de ser propia del enlace O-H, se produce también por la interacción por los puentes de hidrogeno en una molécula. Recordemos que los ácidos monocarboxílicos terminales se pueden encontrar formando un dímero por la presencia de interacciones por puentes de hidrógeno. Este tipo de estructura molecular es bien conocida como sintón supramolecular.

La estructura cíclica del dímero, es determinada y confirmada empleando la técnica de difracción de rayos X de monocristal que será descrita posteriormente en la sección 3.2.7.

3.2.3 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H)

El análisis por RMN de protón considera que los efectos de apantallamiento y de protección alrededor de los núcleos específicos, lo que es denominado como ambiente químico, dan origen a señales únicas en el espectro RMN con un desplazamiento químico característico (δ). Al estudiar la estructura química del comonomero Ac.4ACBz distinguimos que algunos de los protones poseen un ambiente químico similar, dichos protones se denominan equivalentes y son representados en la figura 3.3 con los mismos subíndices.

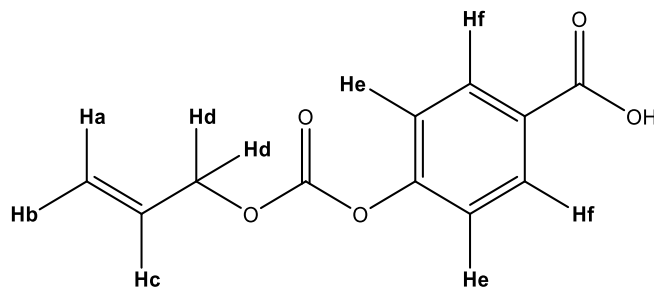


Figura 3.3. Estructura del monómero Ac.4ACBz.

Observando la figura anterior, se pensaría que los protones del carbono terminal, Ha y Hb, comparten el mismo ambiente químico, sin embargo, el doble enlace terminal se encuentra restringiendo el movimiento de ambos y de esta manera su entorno es modificado ligeramente, este fenómeno da origen a un acoplamiento doble de dobles, J_{AB} 5.43 Hz, J_{BA} 5.33 Hz.

Por otra parte los protones Hd presentan un mayor apantallamiento debido al efecto inductivo generado por el oxígeno del grupo carbonato, esto, ocasiona que dichos protones absorban a campo alto y por lo tanto se encuentren a valores menores de δ (ppm).

En caso contrario, los protones aromáticos se encuentran desapantallados ya que el campo magnético externo (H_0) induce un campo propio del anillo aromático que se le opone, absorbiendo a valores altos de δ . Considerando también la existencia de los sustituyentes en posición *para*, el entorno se ve afectado, generando dos pares de protones equivalentes. Los protones He, que tienen una interacción directa con los protones Hf así como con los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno del grupo carbonato, y los protones Hf que interactúan tanto con los protones He como con el grupo ácido terminal.

La compilación de estos efectos se observa en el espectro de RMN ^1H del análisis en disolución, figura 3.4 y tabla 3.3, donde fue utilizado como disolvente cloroformo deuterado.

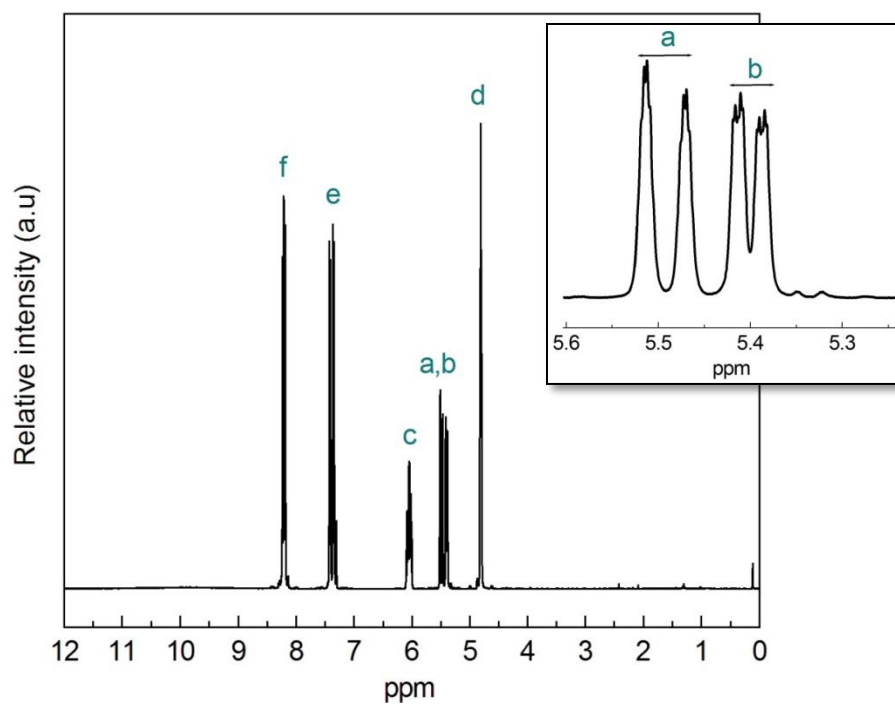


Figura 3.4. Espectro RMN ^1H 400 MHz del comonómero Ac.4ACBz en CDCl_3 (muestra en polvo).

Tabla 3.3. Información del espectro de RMN ^1H para el comonómero Ac.4ACBz

Átomo	$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	Integración
Ha	5.4	doblete	1
Hb	5.5	doblete	1
Hc	6.0	quintuplete	1
Hd	4.8	doblete	2
He	7.3	doblete	2
Hf	8.2	doblete	2

3.2.4 Termogravimetría (TGA)

Este análisis se efectuó con la finalidad de conocer las condiciones adecuadas para realizar los experimentos de análisis térmico, que serán mostrados en los apartados siguientes.

Para dicho estudio, se utilizó una atmósfera de N₂ en un rango de temperatura de 25 °C hasta 600 °C, obteniendo el termograma que se muestra a continuación.

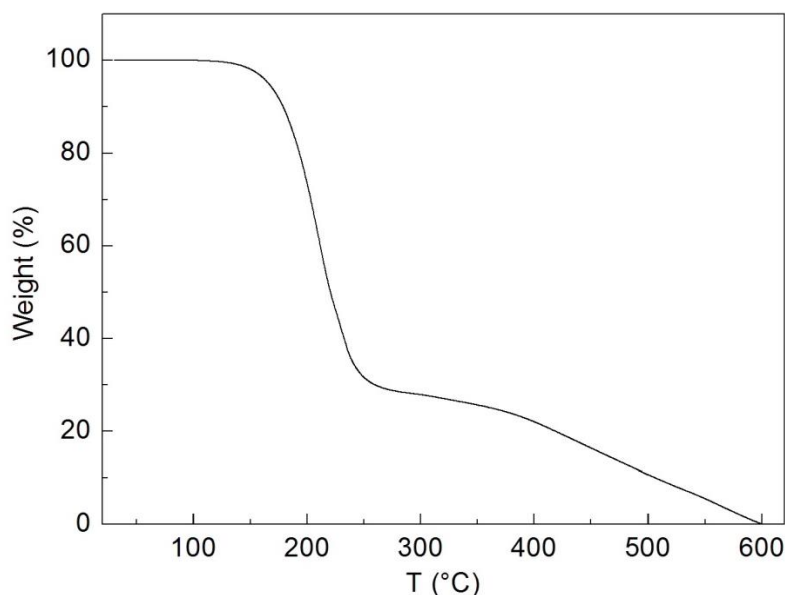


Figura 3.5. Termograma de TGA del comonomero Ac.4ACBz (muestra en polvo).

La figura 3.5 muestra que el proceso de pérdida de masa del comonomero Ac.4ACBz consta de dos fases. La degradación de este compuesto comienza a una temperatura cercana a 150 °C perdiendo notablemente una fracción considerable de su masa. A una temperatura de 245 °C, la pérdida de masa deja de ser tan significativa y se mantiene alrededor de un 30% hasta llegar a una temperatura de 375 °C, donde se comienza a perder un mayor porcentaje, este comportamiento indica la presencia de algunas interacciones más fuertes que otras en la estructura. La degradación total de la muestra se da a los 600 °C.

Como resultado de este estudio, se consideró que el intervalo de 30 °C a 140 °C es el rango de temperatura ideal para poder analizar el comportamiento térmico del compuesto mediante la técnica de la microscopía de luz polarizada (POM) y de 10 °C a 140 °C para la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.2.5 Microscopía de luz polarizada (POM)

Esta técnica es utilizada, en este caso, para el estudio del proceso de calentamiento y enfriamiento del comonomero Ac.4ACBz en polvo.

El experimento de calentamiento para el comonomero Ac.4ACBz se realizó en un intervalo de temperatura de 30 °C hasta 140 °C considerando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La figura 3.6 representa la variación, registrada por el equipo, de la transmitancia conforme se realiza el proceso de calentamiento.

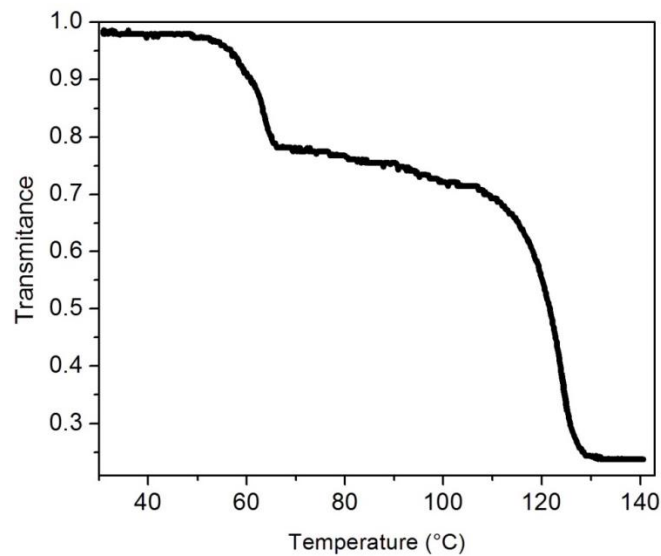


Figura 3.6. Transmitancia observada en el proceso de calentamiento del monómero Ac.4ACBz (muestra en polvo).

Es notable, en la figura anterior, un descenso significativo en la transmitancia a temperaturas de 60 °C y 117 °C aproximadamente, por lo que fue necesario realizar un seguimiento fotográfico del proceso de calentamiento de la muestra en polvo.

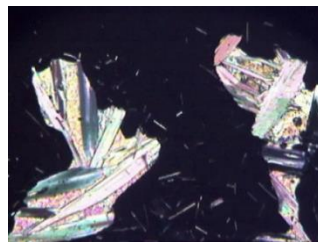


Figura 3.7. Monómero Ac.4ACBz a 30 °C (muestra en polvo).

Mediante esta serie de fotografías, figura 3.8, es posible observar a 60 °C como un conjunto de lancetas comienza a fundirse y a 120 °C se inicia la fusión del resto de los cristales.

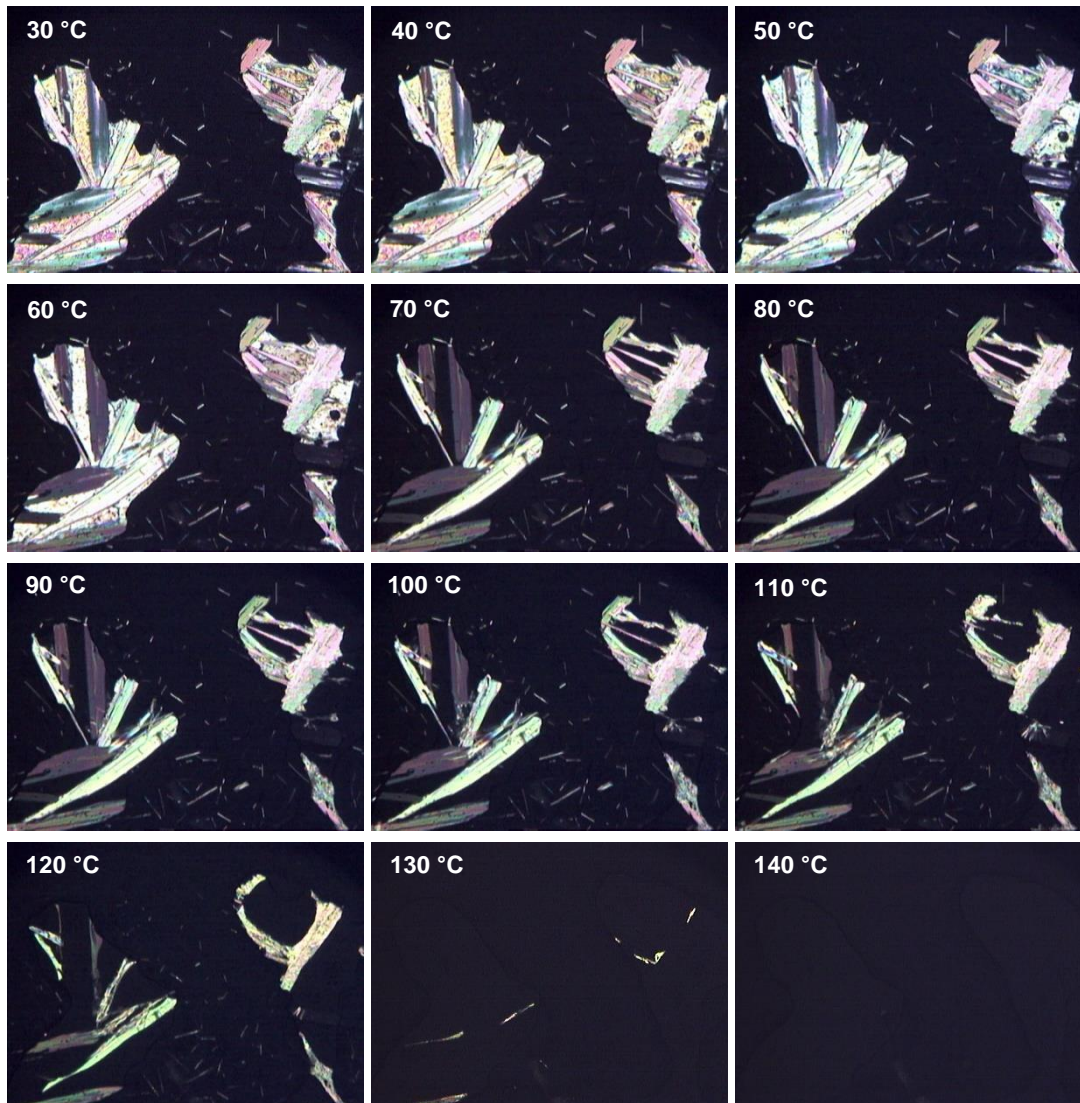


Figura 3.8. Calentamiento del monómero Ac.4ACBz en polvo, desde 30 °C hasta 140 °C a 10 °C/min.

Sin embargo este seguimiento del proceso de calentamiento necesita complementarse con el análisis del comportamiento de los cristales en el proceso contrario y observar si efectivamente el crecimiento de éstos se da de manera heterogénea.

En el caso del experimento de enfriamiento del comonómero Ac.4ACBz en polvo, el intervalo de temperatura seleccionado es desde 120 °C hasta 45 °C a una velocidad de 5 °C/min. El proceso se observa en la figura 3.9.

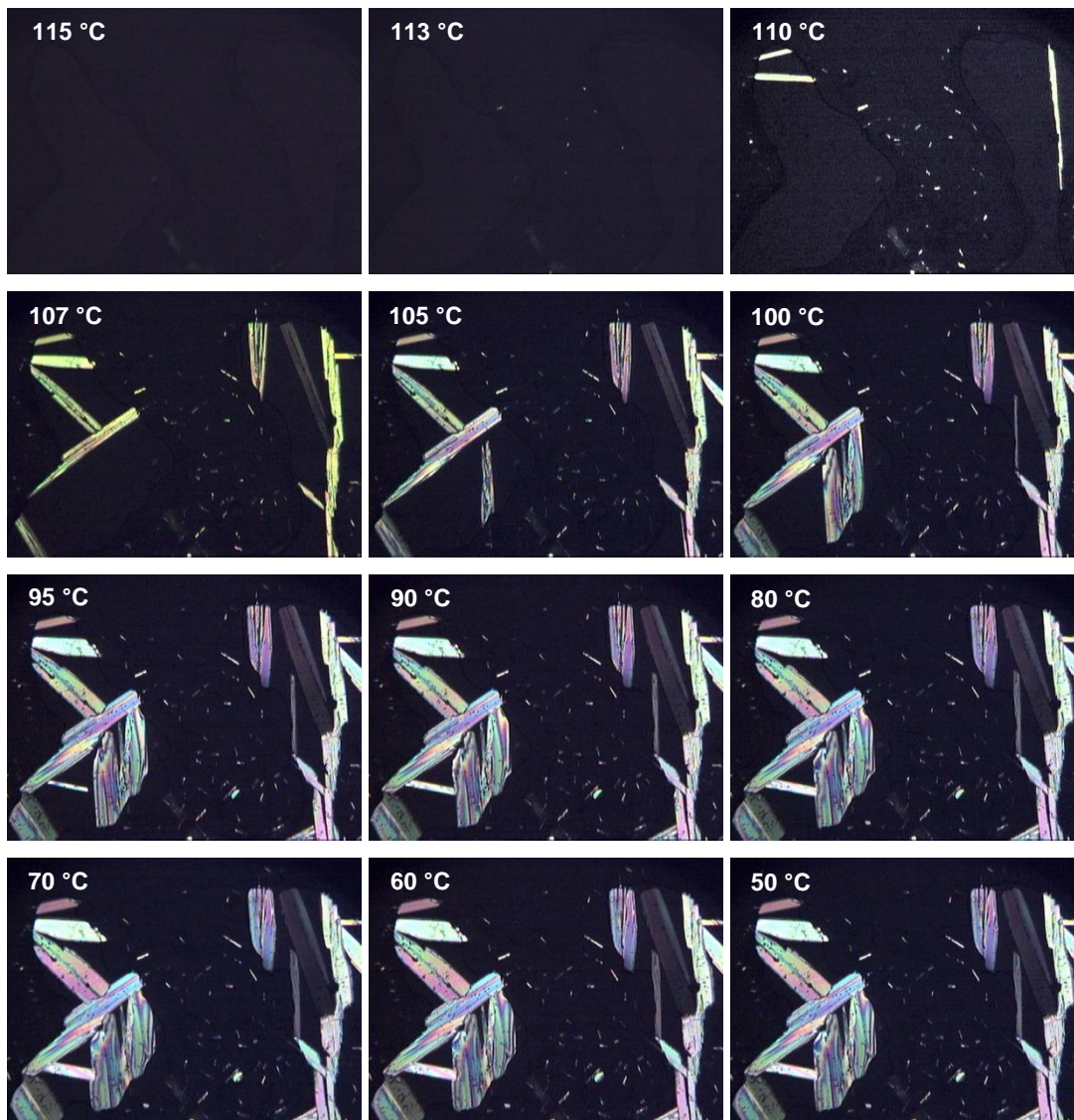


Figura 3.9. Proceso de enfriamiento del comonomero Ac.4ACBz, desde 120 °C hasta 50°C a 5 °C/min (muestra en polvo).

Al observar el comportamiento del comonomero en polvo en ambos procesos y comprándolos entre sí, podría suponerse la existencia de diferentes estructuras, ya que ambos, muestran una heterogeneidad existente en la muestra. Sin embargo, la calorimetría diferencial de barrido, descrita en el siguiente apartado, será una técnica de apoyo para sustentar esta suposición. No obstante la única prueba capaz de comprobar esto será el análisis por difracción de rayos X.

3.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: primer calentamiento de 10 °C a 140 °C (manteniendo por 0.2 min a 140 °C), enfriamiento de 140 °C a 10 °C (manteniendo por 1 min a 10°C) y un segundo calentamiento de 10 °C a 140 °C. La velocidad de los experimentos fue de 10 °C/min.

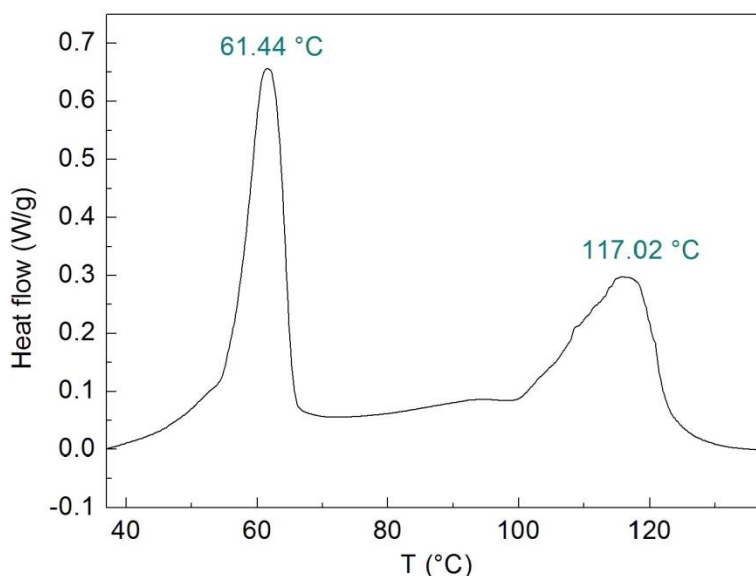


Figura 3.10. Termograma correspondiente al segundo calentamiento del monómero Ac.4ACBz (Muestra en polvo).

En el termograma del comonómero Ac.4ACBz, en polvo, es posible notar dos endotermas de fusión muy diferentes. La primera aparece a una temperatura de 60 °C y se encuentra mucho más definida que la que se observa a 117 °C. Calculando la integral de cada una de las endotermas se obtiene el valor experimental de la entalpía de fusión, siendo los valores obtenidos de 21 J/g y de 25 J/g respectivamente.

Comparando estos resultados con los mostrados en el aparatado anterior se logra corroborar así la existencia de más de una estructura en nuestra muestra en polvo. Así también, se reafirma la existencia de interacciones, puentes de hidrógeno, que estabilizan más a una estructura que a otra, razón que se habida deducido con anterioridad en análisis por TGA.

3.2.7 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Comparando los difractogramas obtenidos, figuras 3.11 y 3.12, podemos ver que tienen relación en las señales presentes. Las reflexiones observadas en el monocristal se encuentran presentes en el difractograma del comonómero en polvo, aunque este último posee un número mayor de señales.

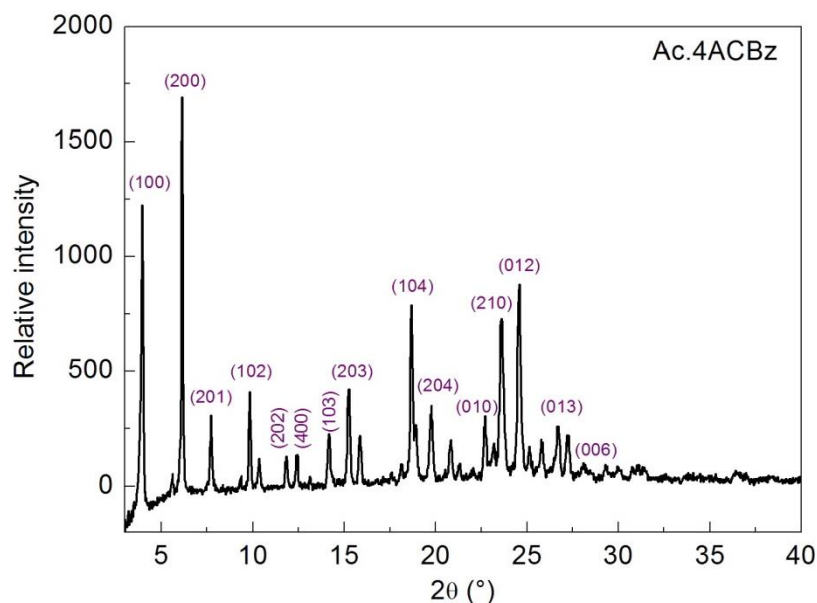


Figura 3.11. Difractograma del monómero Ac.4ACBz (muestra en polvo).

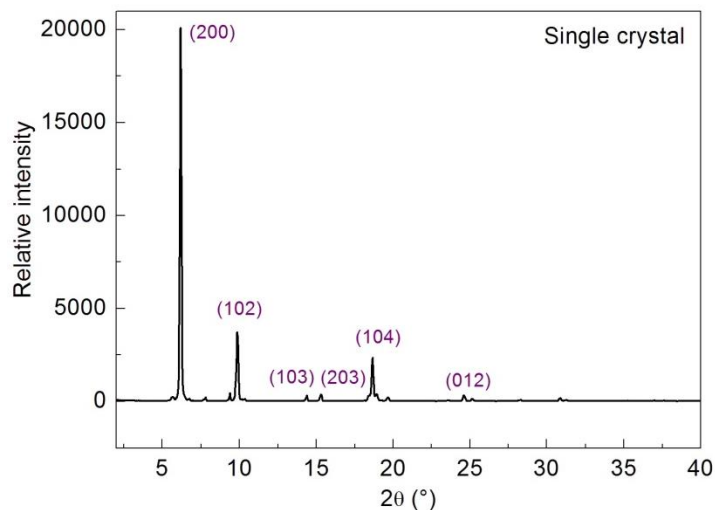


Figura 3.12. Difractograma del monómero Ac.4ACBz (monocristal).

Los diferentes valores de 2θ obtenidos en el difractograma del monocristal Ac.4ACBz fueron comparados utilizando la ecuación que describe a los sistemas ortorrómbicos, ecuación 3.7, con

los datos reportados en trabajos anteriores (Martha N. G., 2016) mostrados en la tabla 3.4, encontrando que las difracciones del espectro teórico del monocristal corresponden a las obtenidas en este experimento.

De esto, se asegura que en la muestra en polvo del comonomero Ac.4ACBz se encuentran presentes más de un tipo de estructuras, de las cuales una presenta un sistema cristalino ortorrómbico y las moléculas se encuentran formando dímeros, figuras 3.13 y 3.14.

$$S^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.7)$$

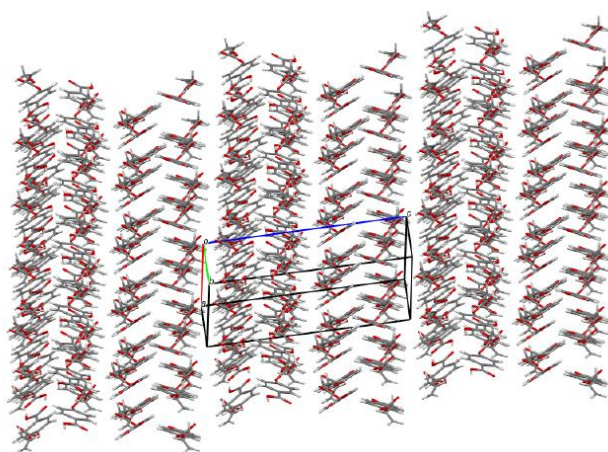


Figura 3.13. Ordenamiento dentro del empaquetamiento del Ac.4ACBz (monocristal).

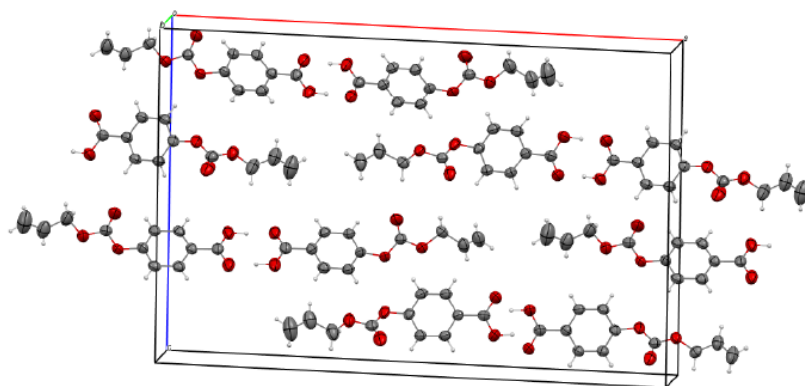


Figura 3.14. Empaquetamiento de la estructura cristalina del Ac. 4ACBz (monocristal).

Tabla 3.4. Información de la estructura cristalina del monómero Ac.4ACBz (análisis del monocristal).

Código de identificación: MONOACPBZ_180_3_Cu	
Temperatura (K)	180.00(10)
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pn21a
a (Å)	29.1554(12)
b(Å)	3.8800(2)
c(Å)	19.1247(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2163.45(16)
ρ (g/cm ³)	1.364
μ (mm ⁻¹)	0.930
F(000)	928.0
Tamaño del cristal (mm ³)	0.5715x0.1945x0.076
Radiación	CuK α (λ =1.54184)
rango 2 θ para colección de datos (°)	6.062 a 148.386
Rangos de índices	-35 \leq h \leq 36, -3 \leq k \leq 4, -23 \leq l \leq 23
Reflexiones colectadas	14795
Reflexiones independientes	3665[Rint=0.0439, Rsigma=0.0348]
Datos/restricciones/parámetros	3665/2/297
Bondad del ajuste en F ²	1.058

Debido a que se ha corroborado la existencia de enlaces por puentes de hidrogeno, es de suponerse que se requiere una mayor energía para fundir este dímero, asignándole así la endoterma de fusión que se observa a 117 °C en el termograma de la figura 3.10. Por otra parte, se piensa que la segunda estructura carece de este tipo de interacciones y el ordenamiento de las moléculas es del tipo face to face.

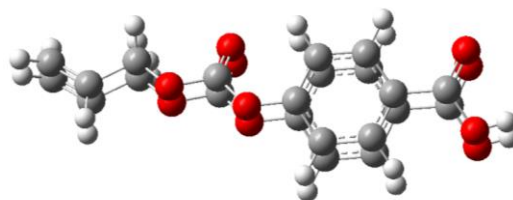


Figura 3.15. Posible estructura face to face.

3.3 Caracterización del poliestireno

El poliestireno (PS3) utilizado para esta serie de análisis fue sintetizado en una polimerización en masa durante 3 horas de reacción al vacío utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador.

3.3.1 Espectroscopía IR

Las señales más relevantes observadas en el espectro IR son descritas en la tabla 3.5 y pueden ser comparada, encontrando una buena correlación, con las reportadas en la bibliografía (León-Bermúdez A.Y., Salazar R., 2008) garantizando que el producto PS3 es poliestireno.

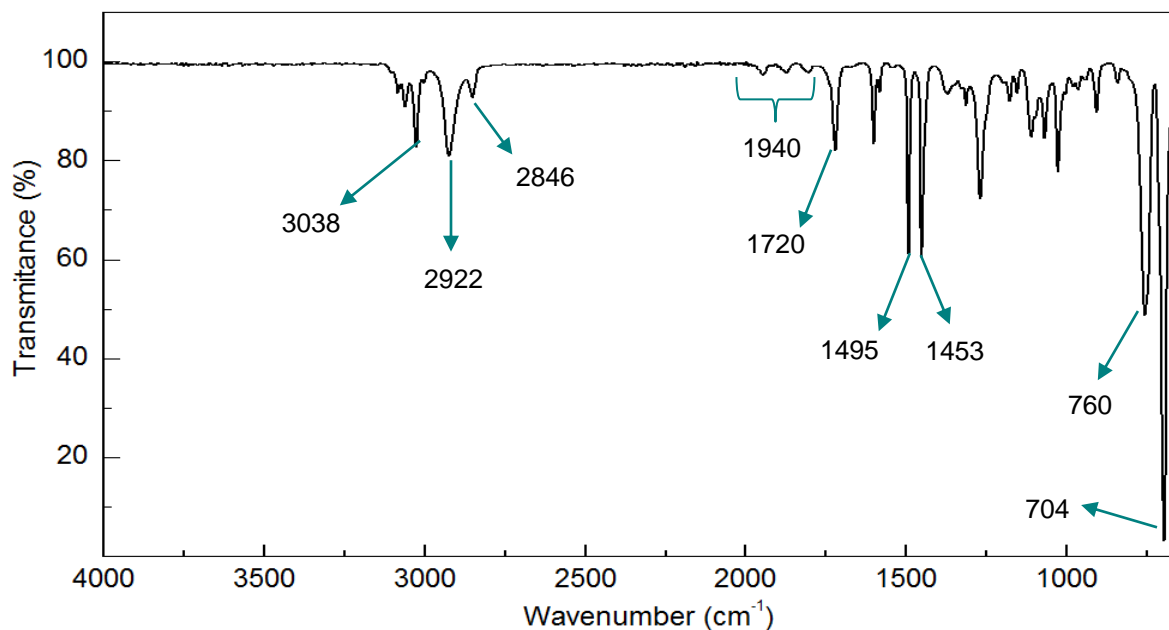


Figura 3.16. Espectro IR del comonomero PS3 (muestra en polvo).

Tabla 3.5. Descripción de las frecuencias observadas en el espectro IR del PS3.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Correspondencia
3038	Estiramiento C-H aromático.
2922	Estiramiento -CH ₂ - alifático.
2846	Estiramiento C-H alcanos.
1940	Combinación de frecuencias del anillo aromático monosustituido
1720	Estiramiento C=C aromático monosustituido.
1495	Estiramiento C=C de semicírculo del anillo aromático.
1453	Vibración de torsión -CH ₂ - alifático.
760	Flexión fuera del plano del anillo aromático monosustituido.

3.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H)

De acuerdo con la estructura de la cadena, proveniente de la unidad monómerica del estireno, observamos que existen 3 pares de protones equivalentes, figura 3.17, y ya que conocemos el principio fundamental de esta técnica, descrito en el apartado 3.1.2, es importante señalar que en el caso particular de las macromolécula, las señales que se obtienen en el espectro de resonancia siempre son anchas debido a que las unidades monoméricas son equivalentes entre sí, y por lo tanto, las señales se superponen unas a otras, así también el momento de relajación de la cadena será mucho más lento por la gran cantidad de núcleos presentes.

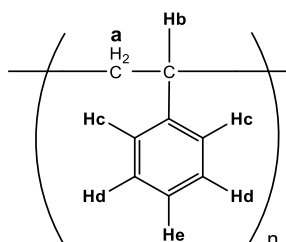


Figura 3.17. Unidad repetitiva del PS3.

El protón Hb se encuentra a mayor δ , 1.90 ppm, que los protones Ha, 15 ppm, ya que se encuentra interaccionando con el campo magnético del anillo aromático. Los protones Hc y Hd poseen un menor efecto pantalla por lo que poseen un desplazamiento a campo bajo, 7.1 ppm, a diferencia el protón aromático He. También se aprecian las señales de los protones de los grupos fenilos terminales del iniciador BPO a un δ superior a 7.1 ppm (Bevington J. C., Huckerby T. N., 2006).

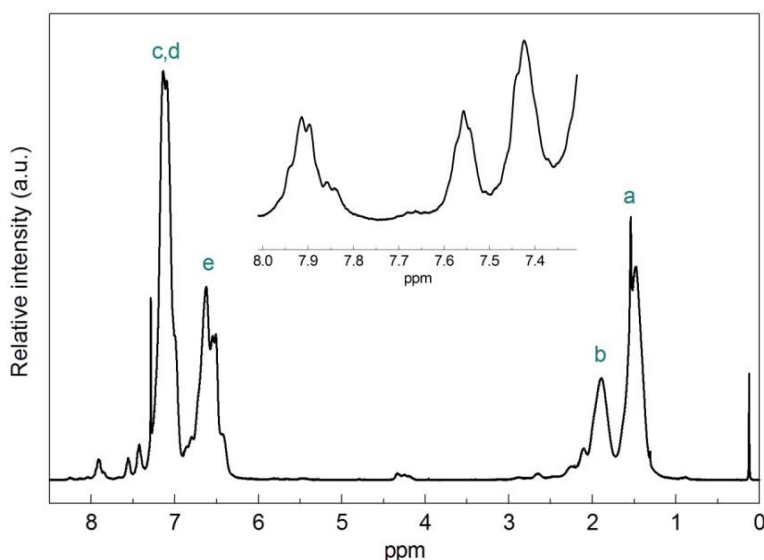


Figura 3.18. Espectro RMN ^1H 400 MHz del PS3 en CDCl_3 (muestra en polvo).

3.3.3 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Los polímeros, al contener un gran número de átomos con tendencia a ovillarse y entrelazarse, no pueden cristalizar por completo así que las estructuras de este tipo de materiales pueden estar compuestas de partes amorfas y cristalinas o ser completamente amorfas.

El arreglo estereoquímico de las unidades monoméricas dentro de la cadena de polímero es denominado tacticidad dicho arreglo afecta directamente las propiedades del polímero como lo es su morfología cristalina, propiedades físicas y mecánicas (Woo Eamor M, Chang Ling, 2011). Un compuesto se denomina isotáctico cuando sus cadenas laterales se encuentran sobre el mismo plano, un compuesto sindiotáctico alterna la orientación de las unidades monoméricas y por ultimo un polímero atáctico presentaran disposiciones espaciales al azar.

Cuando se utilizan reacciones de polimerización por radicales libres para sintetizar poliestireno, el compuesto obtenido siempre será atáctico, esta disposición al azar impedirá que las cadenas puedan ordenarse a largo alcance para dar una estructura semicristalina (Brun N., Bourson P., Margueron S., Duc M., 2011).

El análisis de rayos X en polvo se realizó a temperatura ambiente utilizando un porta muestras de fondo cero de silicio.

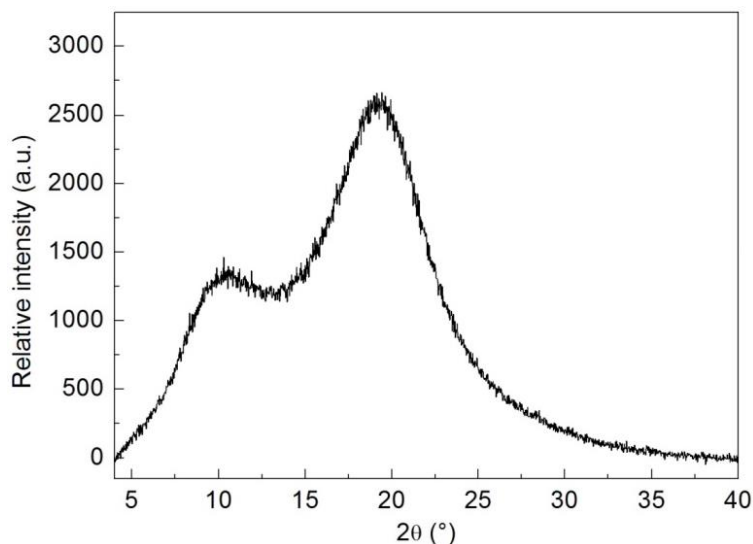


Figura 3.19. Diffractograma del PS3 (muestra en polvo).

En el difractograma, figura 3.19, se aprecian dos señales a 8° y 18° correspondientes a la difracción generada por la distancia entre los anillos aromáticos laterales y entre las cadenas principales respectivamente; así también se puede notar que el compuesto es totalmente amorfo, ya que ninguna señal se encuentra bien definida.

3.3.4 Termogravimetría (TGA)

Al igual que para el comonomero Ac.4ACBz, es necesario conocer como es el comportamiento del homopolímero PS3 frente a la temperatura. Este análisis fue realizado en una atmósfera inerte de N₂ con un rango de temperatura de 25 °C a 600 °C.

En el termograma obtenido, figura 3.20, se aprecia que el homopolímero PS3 degrada en un solo paso, a diferencia del compuesto Ac.4ACBz, en un rango de temperatura de 270 °C a 440 °C.

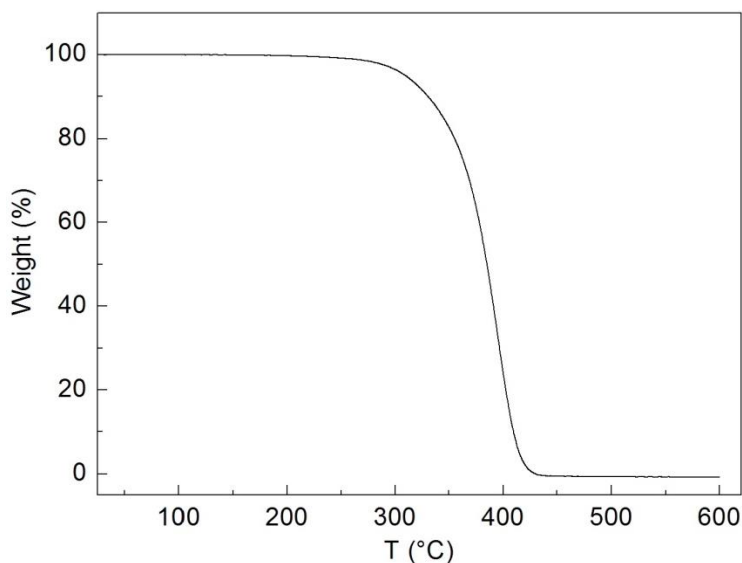


Figura 3.20. Termograma de TGA del PS3 (muestra en polvo).

Este resultado corresponde al reportado en estudios anteriores (Peterson Jeffery D., Vyazovkin Sergey, Wight Charles A., 2001) y nos permite asignar como rango de temperatura de trabajo para el análisis por DSC de este compuesto desde 10 °C hasta 140 °C. También, este termograma nos servirá como blanco para poder comparar como se ve afectada la estabilidad térmica del poliestireno cuando se funcionaliza con el comonomero Ac.4ACBz y para observar si el tiempo de reacción de cada una de las copolimerizaciones, sección 2.2.3, tiene una influencia directa sobre la estabilidad de los compuestos.

3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Una de las características más importantes que se encuentra asociada con la fase amorfa de un polímero es la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual, fue estudiada por Flory quien la definió como una transición de segundo orden cuya naturaleza es totalmente cinética, ya que no corresponde a una transición de equilibrio desde un punto de vista termodinámico (Blanchard Louis-Philippe, Hesse Jean, Malhotra Shadi Lal, 1974).

A temperaturas por debajo de la T_g la estructura amorfa del polímero se encuentra en estado vítreo, conforme se va aumentando la temperatura, de tal manera que se sobrepase la T_g , comienza a existir un proceso de relajación estructural generando que la estructura presente una mayor movilidad cambiando las propiedades del polímero (Garrido, Ibarra & Marco, 2004).

Las condiciones del ensayo realizado para este apartado son las siguientes: El primer calentamiento se realizó desde 10 °C hasta 140 °C, manteniéndose por 0.2 min a 140 °C, posteriormente el enfriamiento de 140 °C a 10 °C, manteniéndolo por 1 min a 10 °C, y por último el segundo calentamiento desde 10 °C hasta 140 °C. La velocidad fue de 10 °C/min.

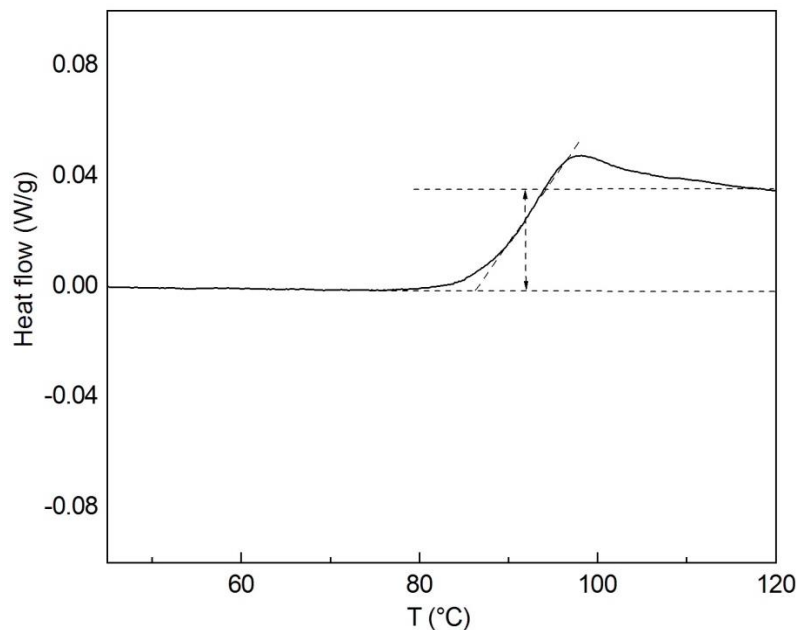


Figura 3.21. Curva de DSC del proceso de segundo calentamiento del PS3 (muestra en polvo).

La figura 3.21 muestra una sola transición, que es atribuida a la T_g , cuyo valor fue determinado midiendo la mitad de la diferencia del calor específico existente entre el estado vítreo y amorfo, obteniendo un valor de 92 °C para el PS3.

3.4 Caracterización de los Copolímeros Ac.4ACBz/S

3.4.1 Espectroscopia IR

En este caso, dado que el copolímero sintetizado proviene de los monómeros Ac.4ACBz y estireno, observaremos las señales características de ambos y las señales que nos indiquen que dichos monómeros se encuentran unidos en las cadenas del copolímero, es decir, la desaparición de las señales del grupo $H_2C=CH_2$ en las frecuencias 1635 cm^{-1} y 930 cm^{-1} . Los espectros de cada compuesto sintetizado se muestran desde la figura 3.22 a 3.28.

Tabla 3.6. Frecuencias características del monómero Ac.4ACBz y del monómero estireno.

Monómero	Frecuencia (cm^{-1})	Correspondencia
ESTIRENO	3060	Estiramiento C-H aromático.
	2920	Estiramiento $-CH_2-$ alifático.
	2850	Estiramiento C-H alcanos.
	1940	Combinación de frecuencias C-H Sobretonos.
	1600	Estiramiento C=C aromático.
	1490	Estiramiento C=C de semicírculo del anillo aromático.
	1460	Vibración de torsión $-CH_2-$ alifático.
	730	Flexión fuera del plano =CH monosustituido.
700	Flexión fuera del plano =CH aromático.	
Ac.4ACBz	3060	Estiramiento C-H aromático.
	2920	Estiramiento $-CH_2-$ alifático.
	2850	Estiramiento C-H alcanos.
	1940	Combinación de frecuencias C-H Sobretonos.
	1760	Estiramiento del grupo C=O del grupo carbonato.
	1700	Alargamiento C=O del grupo carbonilo del ácido carboxílico.
	1208	Alargamiento del enlace C-O presente en el grupo carbonato.
770	Flexión por la presencia de los hidrógenos aromáticos di sustituidos en posición para.	

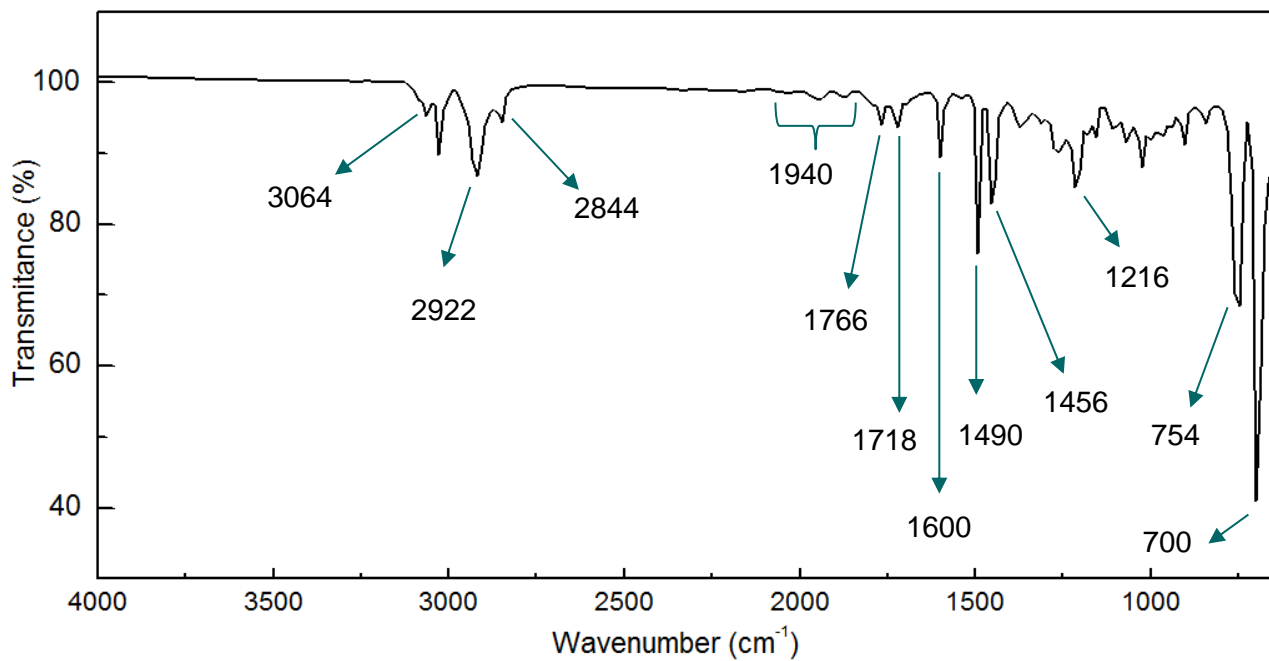


Figura 3.22. Espectro IR del copolímero C10A3 (muestra en polvo).

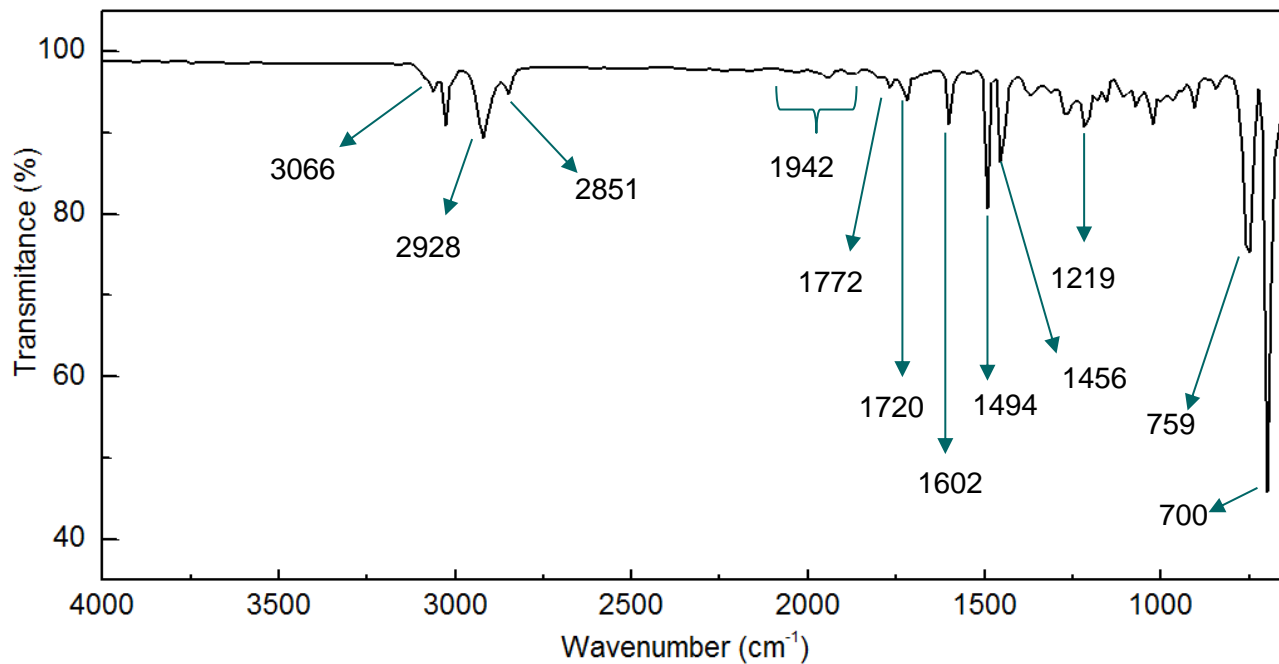


Figura 3.23. Espectro IR del copolímero C10A4 (muestra en polvo).

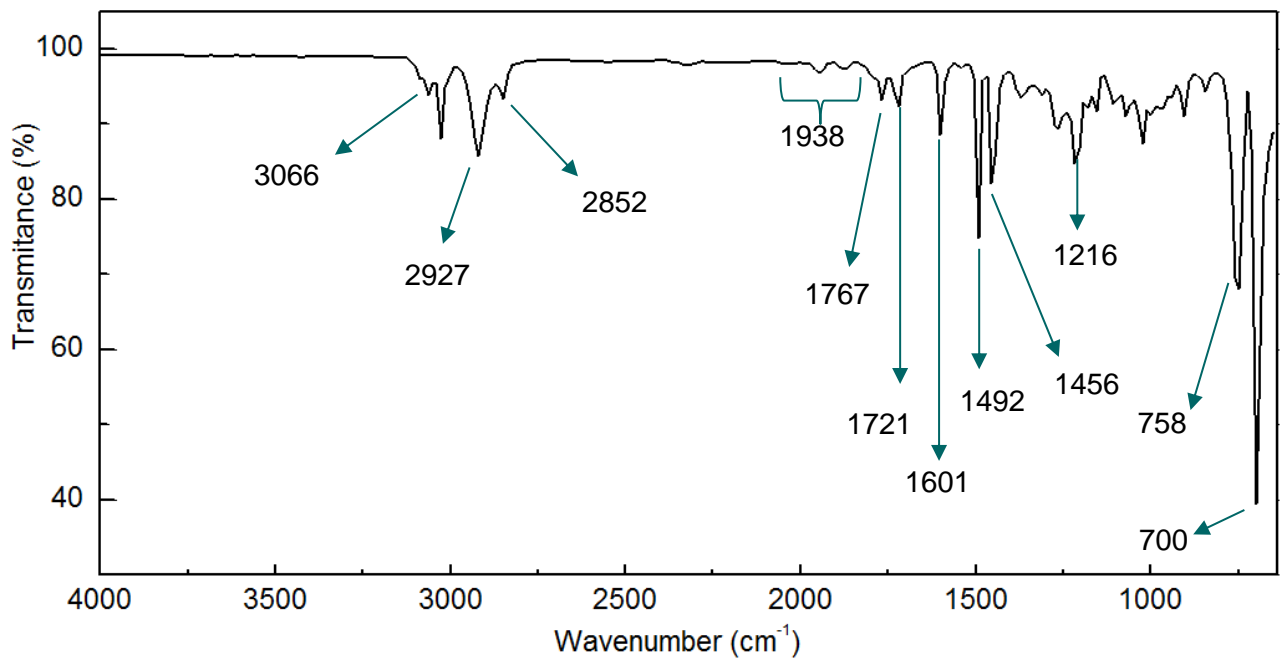


Figura 3.24. Espectro IR del copolímero C15A3 (muestra en polvo).

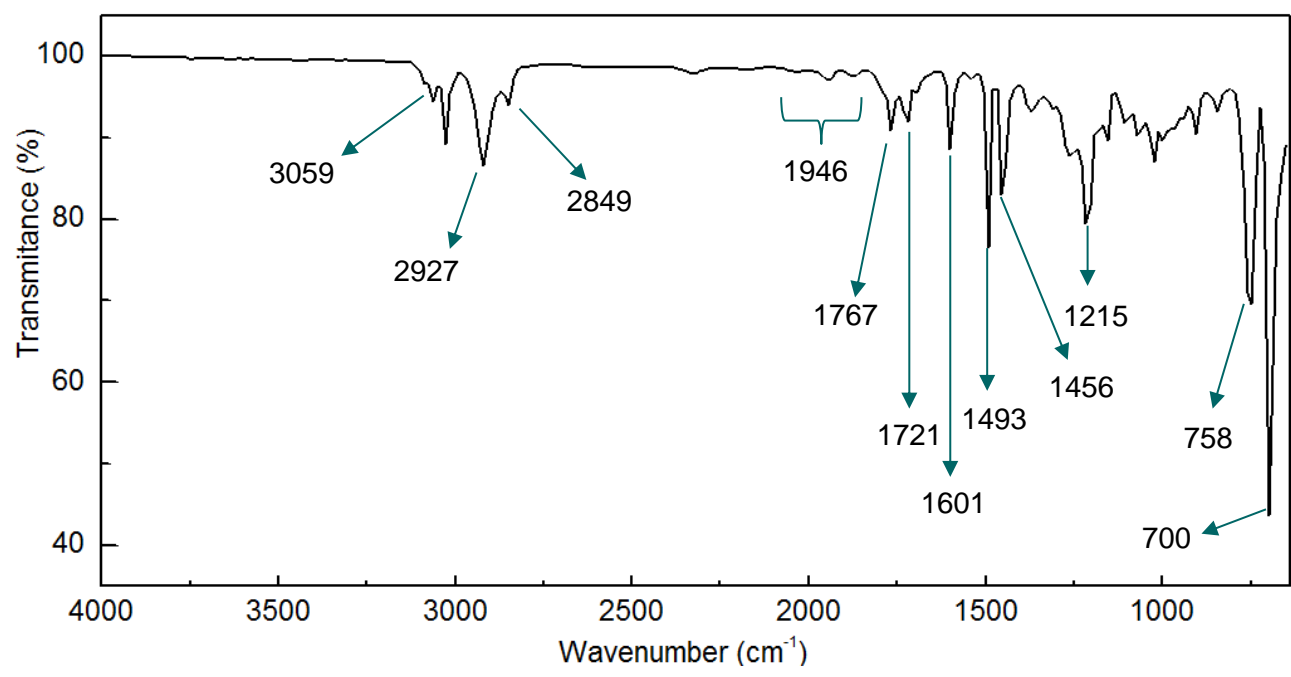


Figura 3.25. Espectro IR del copolímero C15A4 (muestra en polvo).

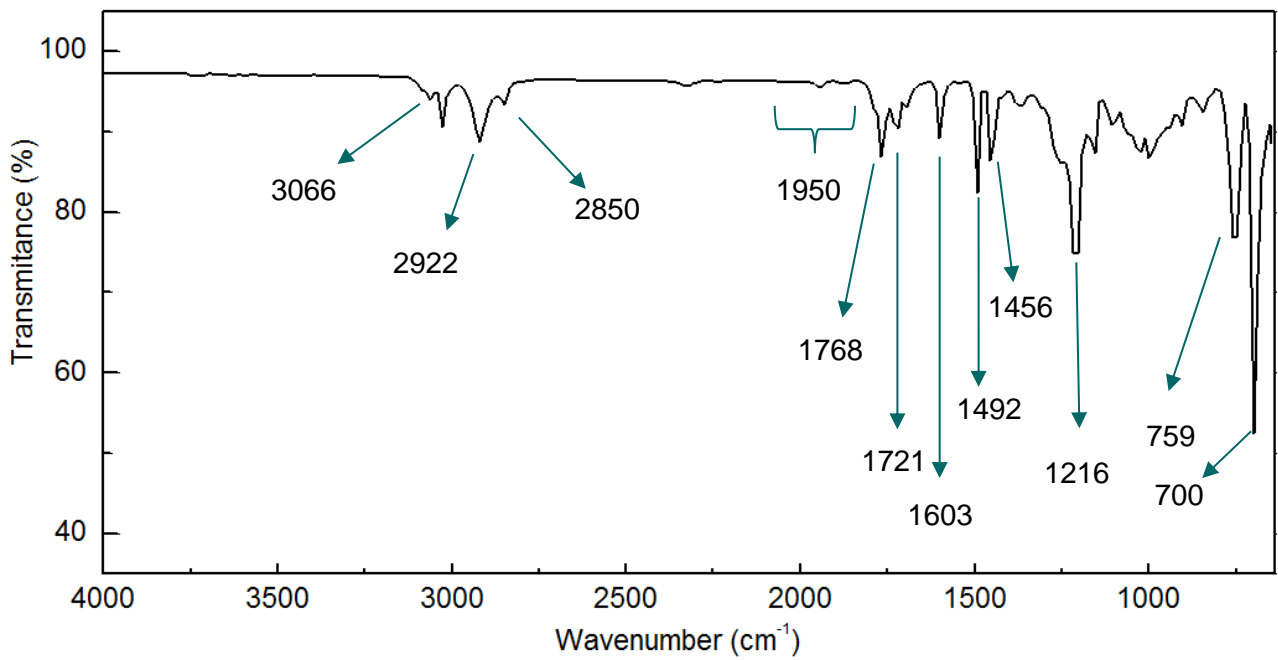


Figura 3.26. Espectro IR del copolímero C40A3 (muestra en polvo).

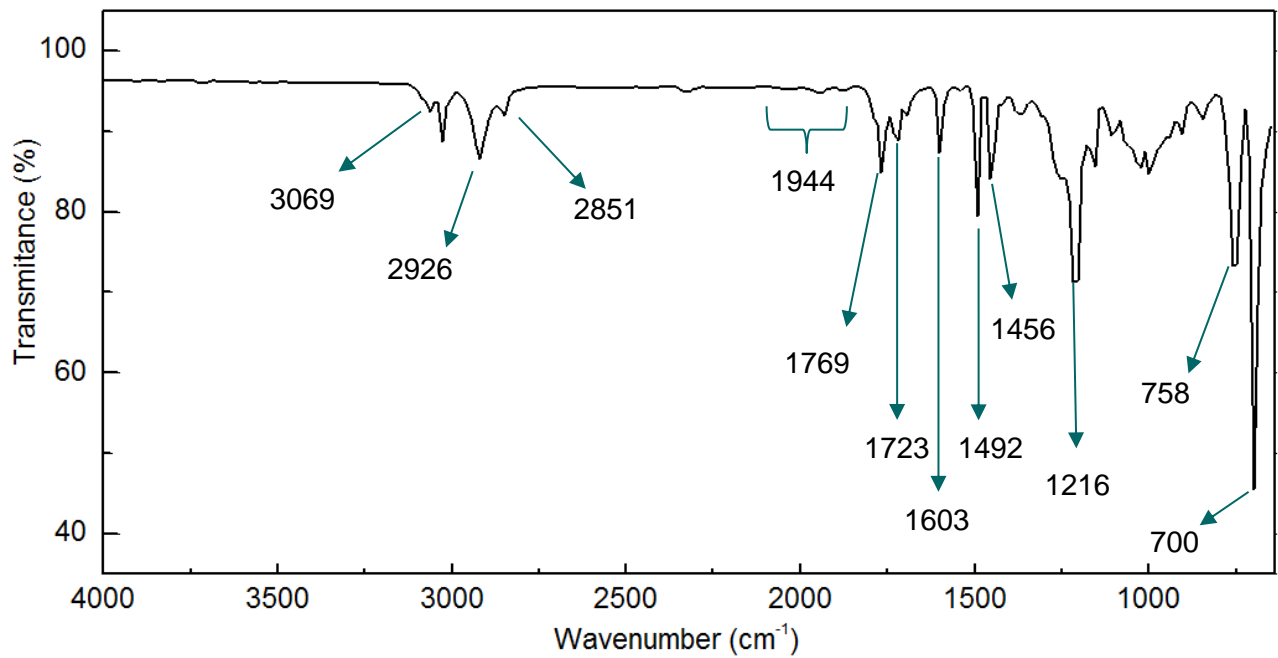


Figura 3.27. Espectro IR del copolímero C40A4 (muestra en polvo).

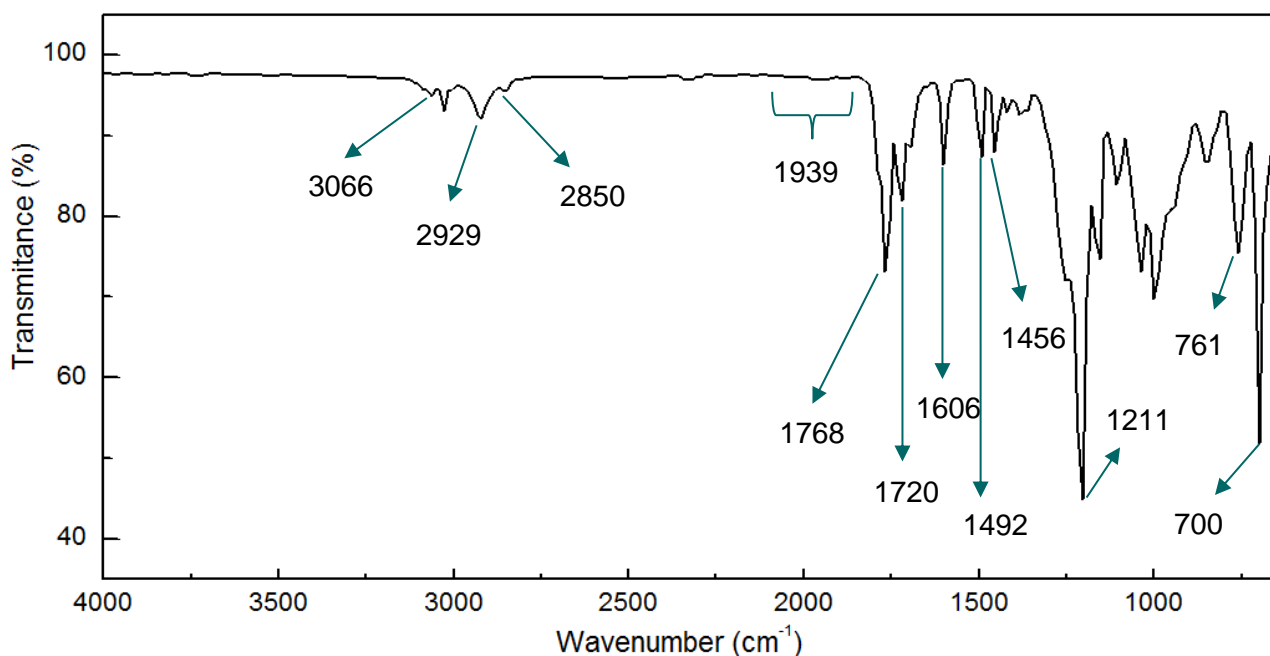


Figura 3.28. Espectro IR del copolímero C65A3 (muestra en polvo).

Enfocándonos en las señales que comprenden el rango de 1850 a 1400 cm^{-1} , figura 3.29, se observa como en los copolímeros ricos en estireno las señales en 1606 y 1492 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones del anillo aromático con un sustituyente, son mucho más intensas en comparación con los copolímeros ricos en Ac.4ACBz. De forma contraria, la señal cercana a 1769 cm^{-1} característica del enlace C=O, decrece conforme se va aumentando la concentración de estireno dentro de las cadenas del copolímero.

Con estos resultados, se confirma la presencia en diferentes proporciones de ambas unidades monoméricas en las cadenas de los copolímeros sintetizados.

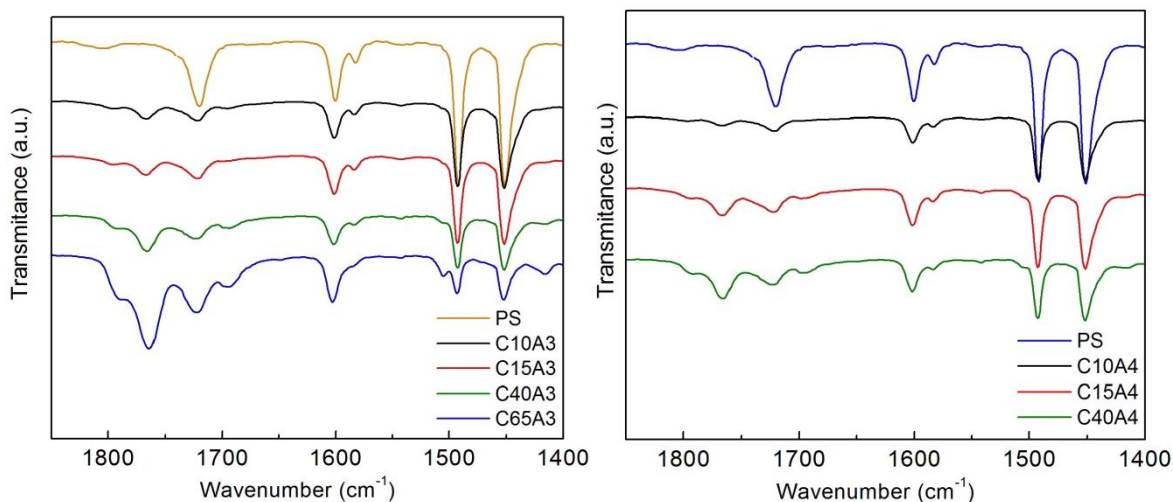


Figura 3.29. Comparación de los espectros IR de los copolímeros sintetizados a diferentes horas de reacción.

3.4.2 Rayos X de polvos (XRD)

Debido a que se parte de un comonomero cristalino (Ac.4ACBz) y otro totalmente amorfo (S) es necesario conocer como resulta la estructura de los copolímeros sintetizados, por lo que fue necesario realizar el análisis de rayos X de polvos. Dicho análisis se realizó a temperatura ambiente utilizando un porta muestras de fondo cero de silicio. Los difractogramas obtenidos para los distintos tipos de copolímeros sintetizados se muestran a continuación, figura 3.30.

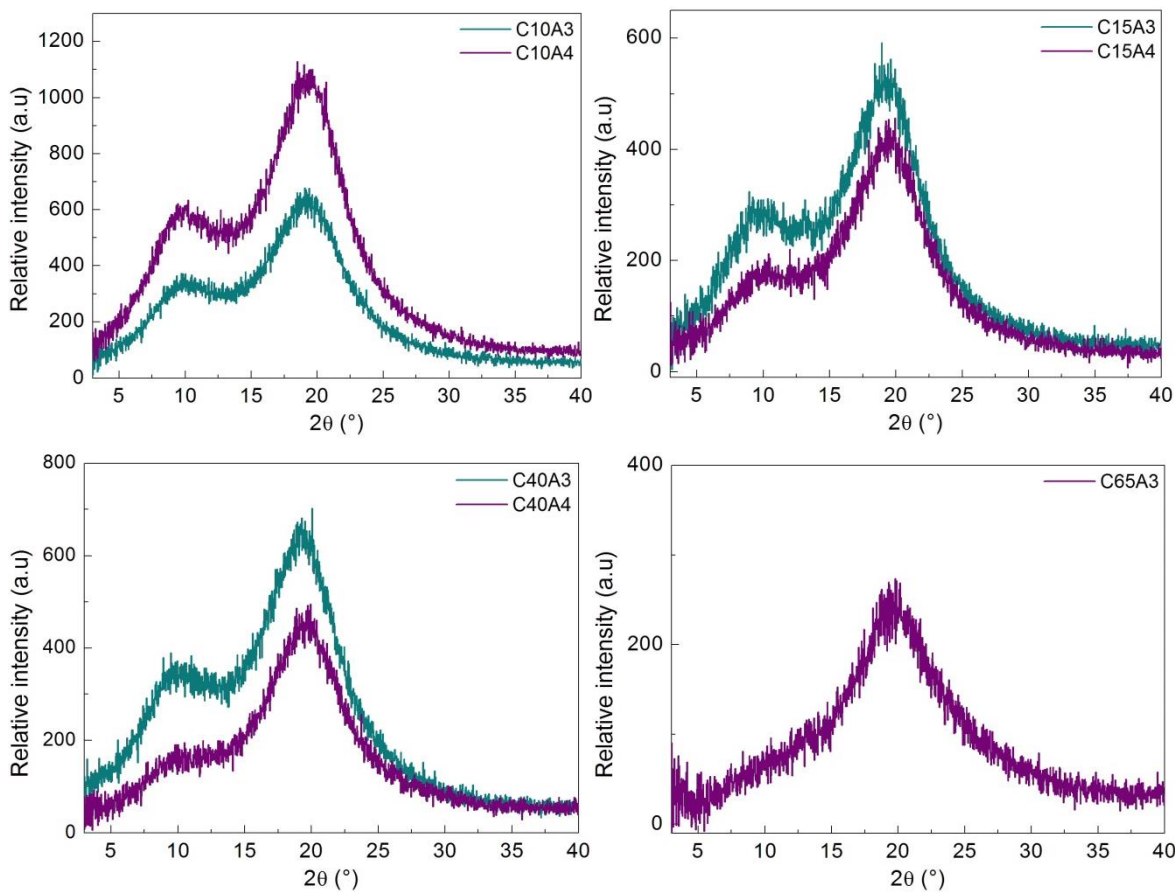


Figura 3.30. Difractogramas de los copolímeros sintetizados a diferentes horas de reacción (muestras en polvo).

En 3 de los difractogramas obtenidos para los copolímeros C10A, C15A y C40A, sintetizados a diferente tiempo de reacción, se aprecia la presencia de dos picos anchos a 8° y 18° aproximadamente, como en el caso del compuesto PS3. Mientras que en el difractograma del copolímero C65A3 se puede apreciar solamente una difracción a 18°, esto habla mucho de las proporciones de comonomeros que se encuentran en la cadena polimérica.

La señal de difracción, que aparece en cada uno de los difractogramas, observada a 18° es propia de la distancia entre las cadenas principales de los polímeros compuestas por enlaces $-\text{CH}_2\text{-CHR}-$. Sin embargo, el pico encontrado a 8° es característico de la distancia entre las cadenas laterales del estireno y debido a su baja proporción en el copolímero C65A3 no es posible apreciar esta señal.

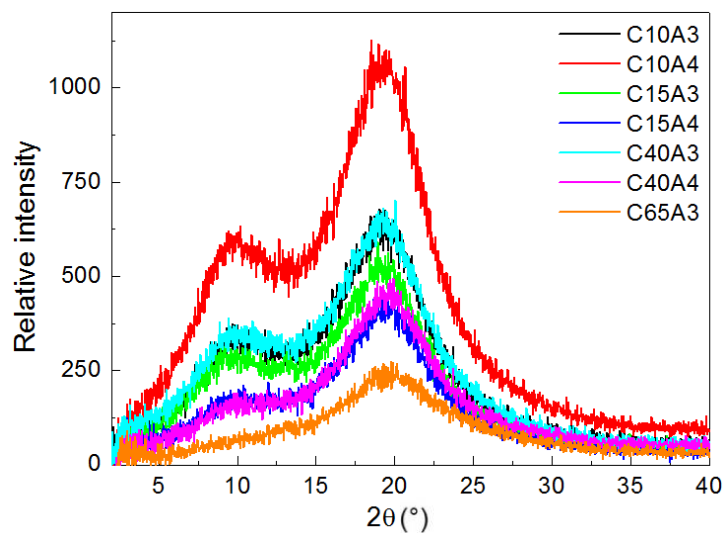


Figura 3.31. Comparación de los difractogramas de los copolímeros.

Los comonómeros utilizados en la síntesis de estos materiales poseen una parte amorfa que contribuye considerablemente en la estructura, dificultando a las moléculas tener un arreglo ordenado aunque sea en ciertas regiones. Es por eso, que no podemos observar ninguna señal estrecha y definida característica de alguna zona cristalina por lo que se concluye que estos materiales son totalmente amorfos.

3.4.3 Termogravimetría (TGA)

Esta caracterización, como lo vimos en las secciones 3.2.4 y 3.3.4, permite conocer la estabilidad térmica los nuevos copolímeros S/Ac.4ACBz. Los experimentos del análisis termogravimétrico se realizaron bajo atmósfera de N_2 con un programa de temperatura de 25 °C hasta 600 °C, obteniendo los termogramas de la figura 3.32.

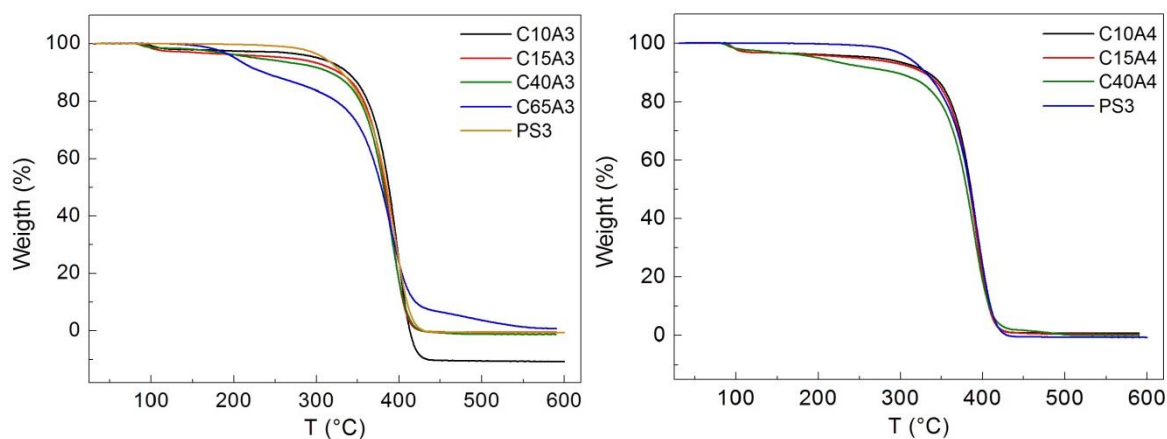


Figura 3.32. Termogramas de los copolímeros sintetizados a diferentes horas de reacción (muestra en polvo).

Se pueden observar dos saltos en cada uno de los termogramas. El primero de éstos es correspondiente a la pérdida de humedad absorbida por los materiales. Ampliando la segunda zona del proceso, figura 3.33, la pérdida de masa a partir de los 215 °C aproximadamente, se asigna a la ruptura de los enlaces en las cadenas poliméricas.

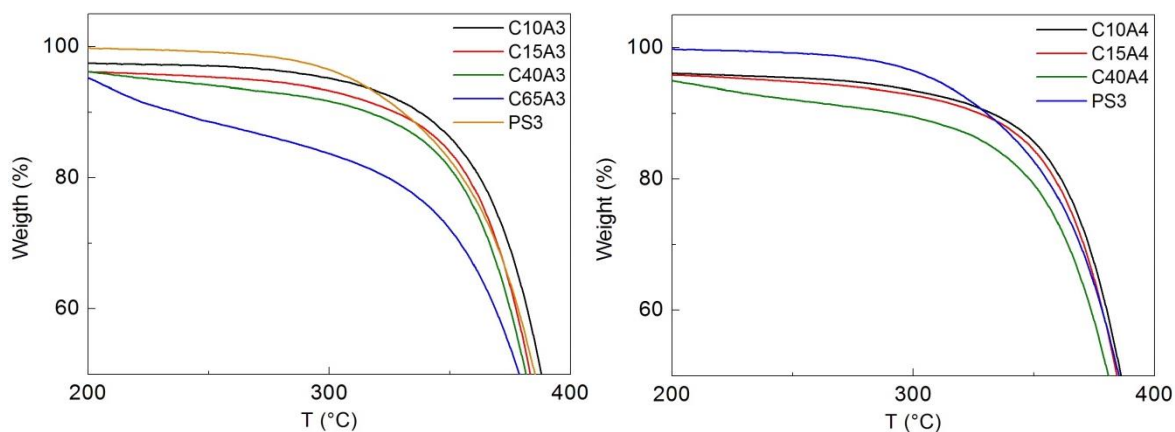


Figura 3.33. Ampliación de los termogramas en la zona de 200 °C hasta 400 °C (muestra en polvo).

Compilando la información en la tabla 3.7 se aprecia que los materiales presentan una menor estabilidad térmica cuando el porcentaje de comonomero Ac.4ACBz aumenta en la alimentación de la copolimerización. Esto resulta indiscutible ya que la estabilidad del comonomero Ac.4ACBz (< 150 °C) se encuentra por debajo que la del homopolímero PS3 (< 270 °C).

Tabla 3.7. Rango de temperatura de degradación térmica.

Copolímero	Estabilidad térmica	
	T ₀ (°C)	T _F (°C)
C10A3	252.64	420.30
C10A4	266.30	420.19
C15A3	257.58	414.33
C15A4	259.77	413.29
C40A3	255.63	413.29
C40A4	256.54	417.20
C65A3	228.18	407.44

3.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El objetivo principal de realizar un análisis térmico a polímeros amorfos, como se mencionó anteriormente, es conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) donde las propiedades mecánicas y físicas del material sufren cambios significativos.

Los experimentos se realizaron utilizando las mismas condiciones que las descritas en los apartados 3.2.6 y 3.3.5 obteniéndose valores de T_g para los procesos de calentamiento, tabla 3.8, y enfriamiento, tabla 3.9, respectivamente.

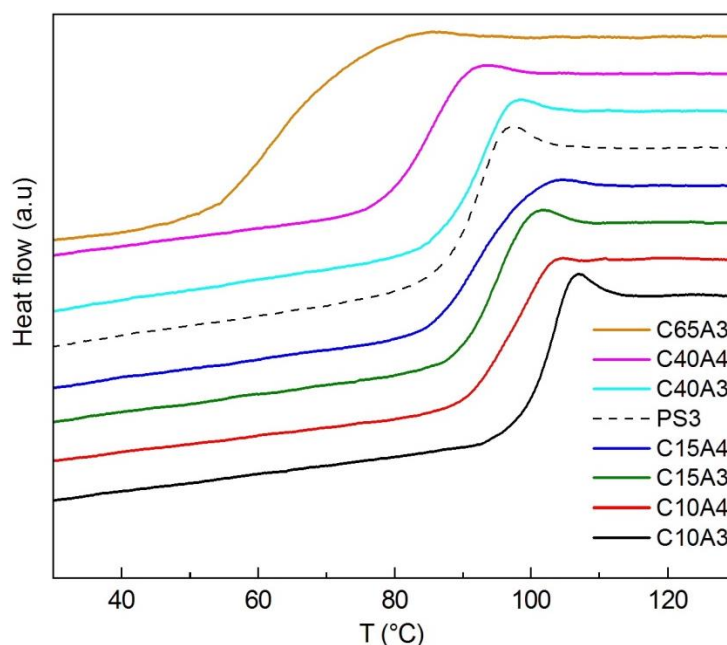


Figura 3.34. Termogramas de los copolímeros obtenida en el segundo calentamiento (10 °C hasta 140°C).

Tabla 3.8. Valores de la T_g del segundo calentamiento de los copolímeros.

	C10A3	C10A4	C15A3	C15A4	C40A3	C40A4	C65A3
T_g calentamiento (°C)	102	97	94	93	91	84	66

Comparando los termogramas, del proceso de calentamiento, de los copolímeros sintetizados a diferentes tiempos de reacción, figura 3.35, se puede apreciar un pico bien definido, que representa el envejecimiento físico al término de cada transición, en las curvas de los materiales sintetizados durante 3 horas, confirmando la inexistencia de entrecruzamiento en las cadenas poliméricas. Los materiales sintetizados durante 4 horas de reacción no presentan un

envejecimiento físico significativo debido a que el tiempo de reacción favoreció las interacciones de los grupos colgantes laterales y posiblemente exista un ligero entrecruzamiento entre las cadenas.

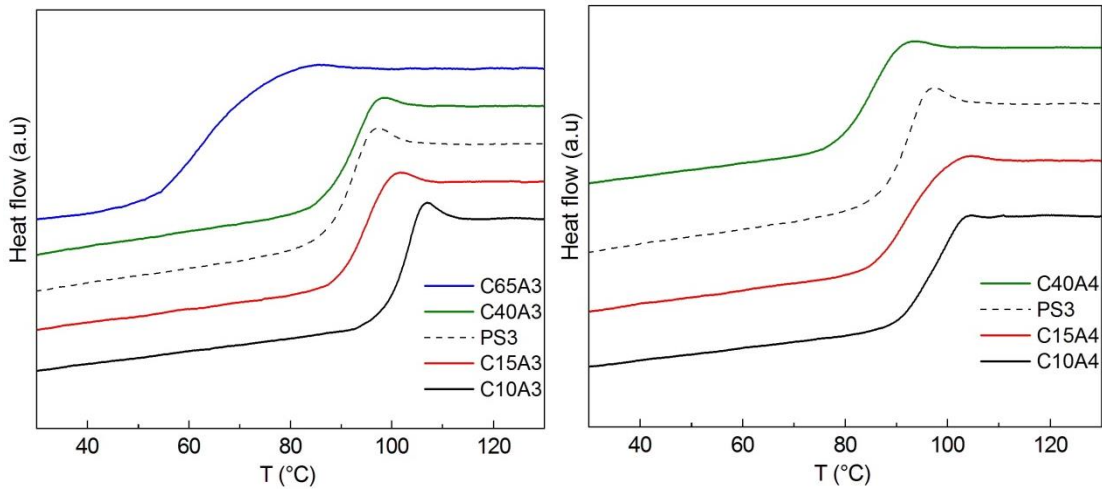


Figura 3.35. Comparación de los termogramas obtenidos para los copolímeros sintetizados durante 3 horas de reacción (izquierda) y 4 horas de reacción (derecha).

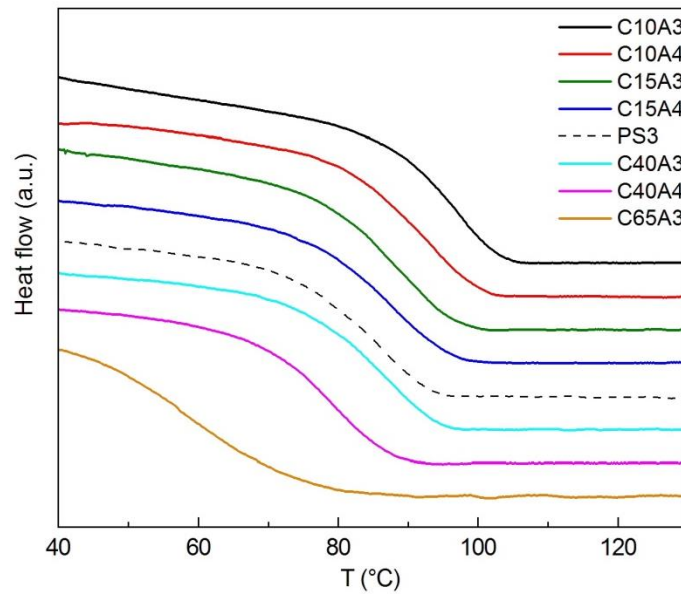


Figura 3.36. Termogramas del proceso de enfriamiento de los copolímeros (140 °C hasta 10 °C).

Tabla 3.9. Valores de T_g del proceso de enfriamiento de los copolímeros.

	C10A3	C10A4	C15A3	C15A4	C40A3	C40A4	C65A3
T_g enfriamiento(°C)	94	90	86	85	83	77	59

Comparando los valores de T_g obtenidos en los procesos de calentamiento y enfriamiento, tabla 3.10, encontramos una variación entre 7 y 8 °C resultado lógico si consideramos la naturaleza cinética de la T_g .

Tabla 3.10. Comparación de las T_g obtenidas en el proceso del segundo calentamiento y enfriamiento.

Copolímero	T_g calentamiento (°C)	T_g enfriamiento (°C)
C10A3	102	94
C10A4	97	90
C15A3	94	86
C15A4	93	85
C40A3	91	83
C40A4	84	77
C65A3	66	59

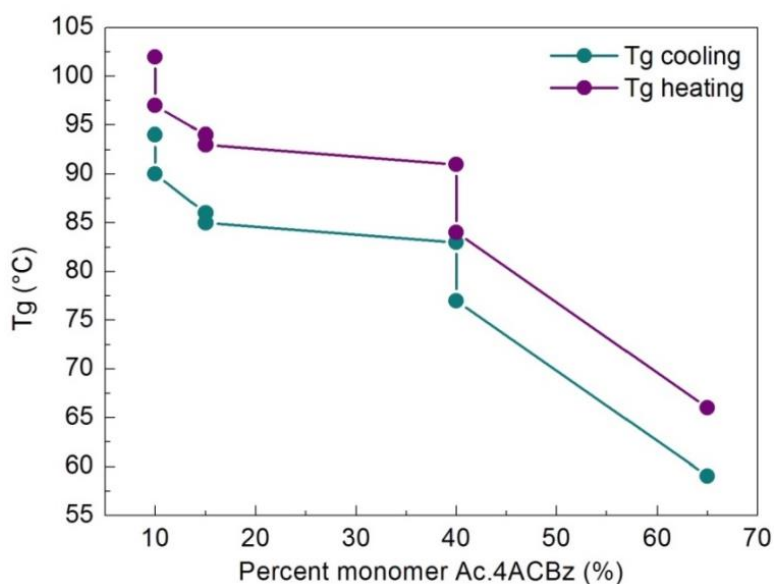


Figura 3.37. Tendencia de las T_g de calentamiento y de enfriamiento con respecto al porcentaje de monómero Ac.4ACBz.

Analizando los resultados obtenidos para dichos experimentos podemos notar una relación inversamente proporcional entre el valor de la T_g y el porcentaje de monómero Ac.4ACBz, figura 3.37. Sabemos que la temperatura de transición vítrea puede variar de manera relevante dependiendo de la naturaleza de la estructura química presente; cualquier factor que favorezca la movilidad de las cadenas disminuirá la T_g y de manera contraria, si se reduce la movilidad aumentará dicho valor.

En este caso, los copolímeros sintetizados poseen grupos colgantes de distinto tipo. Por un lado tenemos el anillo aromático proveniente del comonomero estireno y por el otro la cadena lateral del comonomero Ac.4ACBz, mostrada en la figura 3.38.

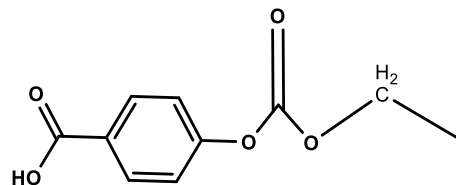


Figura 3.38 Cadena lateral proveniente del monómero Ac.4ACBz.

Se pensaría que el copolímero C65A3 al poseer un mayor porcentaje de comonomero Ac.4ACBz en la alimentación de la copolimerización, presentaría un valor de T_g mucho mayor por la presencia de cadenas laterales con mayor longitud en su estructura. Sin embargo, los enlaces presentes en dichas cadenas son mucho más flexibles debido a la existencia de la libre rotación del grupo metileno y la flexibilidad del enlace de este con el oxígeno del grupo carbonato, permitiendo una movilidad mayor disminuyendo de esta manera el valor de la T_g .

3.4.5 Determinación de la viscosidad intrínseca (η)

Un análisis de alta importancia en el estudio de polímeros es la determinación de la viscosidad intrínseca, la cual, se relaciona directamente con el peso molecular de una macromolécula y ventajosamente puede ser determinada a través de ciertas propiedades fácilmente medibles.

Esta determinación se realizó a temperatura ambiente, utilizando cloroformo como disolvente al preparar las disoluciones poliméricas. Las concentraciones y el tiempo de flujo reportado se muestran a continuación en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Concentraciones y tiempo de flujo de las soluciones poliméricas a 25°C.

Muestra	C (g/dl)	t (s)
PS3	0.360	115
C10A3	0.450	119
C10A4	0.440	117
C15A3	0.460	117
C15A4	0.490	119
C40A3	0.500	117
C40A4	0.500	112
C65A3	0.440	112

Teniendo estos datos, empleando las consideraciones y resolviendo la serie de ecuaciones mostradas en la sección 3.1.7 se obtienen los valores de la viscosidad intrínseca para cada copolímero, tabla 3.12.

Tabla 3.12. Resultados del cálculo de la viscosidad intrínseca a 25 °C.

Muestra	η_r	$\ln \eta_r$	$[\eta]$ ml/g
PS3	1.04545	0.04445	12.3
C10A3	1.08182	0.07864	17.5
C10A4	1.06364	0.06169	14
C15A3	1.06364	0.06169	13.5
C15A4	1.08182	0.07864	16.3
C40A3	1.06364	0.06169	12.5
C40A4	1.01818	0.01802	3.6
C65A3	1.01818	0.01802	4.1

Es importante señalar que este parámetro se relaciona de manera directamente proporcional con el peso molecular por medio de la ecuación de Mark-Houwkin-Sakurada, ecuación 3.12 del apartado 3.4.8, es decir, una alta viscosidad intrínseca de una solución polimérica, representa la existencia de una macromolécula de gran peso molecular y, por lo tanto, cuando la fracción del comonomero Ac.4ACBz, utilizado en la síntesis de los materiales, se iguala o llega a sobrepasar el 40%, no existe una buena interacción entre los centros activos, debido a la baja reactividad del doble enlace terminal de este comonomero, y el crecimiento de las cadenas poliméricas así como el incremento del peso molecular se ven bastante limitados, sin resaltar, que gracias a la naturaleza del compuesto la etapa de terminación se ve muy favorecida. Es por ello que la viscosidad intrínseca disminuye considerablemente en los copolímero C40A4 y C65A3.

3.4.6 Medida de transparencia

En este análisis se midió la intensidad de la luz transmitida a través de unas películas, preparadas a partir de los copolímeros sintetizados, omitiendo a los materiales C40A4 y C65A3, y dos homopolímeros comerciales, el poliestireno (PS) y el Poly (Bisphenol A carbonate-Co-4,4'-(3,3,5-trimethylcyclohexylidene) diphenol carbonate) (PC), tabla siguiente.

Tabla 3.13. Valores de intensidad y transmitancia medidos experimentalmente (muestra en películas).

Muestra	Espesor (micras)	I_0	I	%T
PS	200	612	546	89.21
C10A3	160	612	549	89.70
C10A4	160	612	543	88.72
C15A3	150	612	552	90.20
C15A4	140	660	585	88.64
C40A3	130	660	585	88.64
PC	82	555	504	90.81

Observamos que los valores de transmitancia obtenidos son excelentes. Sin embargo estos resultados no pueden ser comparados de esta manera ya que las películas preparadas no poseen un valor de espesor homogéneo, es por eso que los datos deben ser normalizados a un cierto espesor que será, en este caso, un valor de 100 micras utilizando la ley de Lambert-Beer.

La transmitancia puede ser definida como se muestra a continuación.

$$T = e^{-a \cdot l} \quad (3.8)$$

Donde a es el valor del coeficiente de absortividad molar y l es definida como el espesor de la película, por lo que, la transmitancia experimental y la normalizada se representarán como:

$$T_{exp} = e^{-a \cdot l_{exp}} \quad T_N = e^{-a \cdot l_N} \quad (3.9)$$

Igualando ambas ecuaciones y aplicando las leyes de los logaritmos nuestra expresión para normalizar los valores resulta ser la ecuación 3.10, que al resolverla se obtienen los valores de la tabla 3.14.

$$T_N = e^{\left(\frac{l_N}{l_{exp}} \cdot \ln T_{exp}\right)} \quad (3.10)$$

Tabla 3.14. Valores normalizados de transmitancia medidos experimentalmente (muestra en películas).

Muestra	Espesor (micras)	%T	Espesor normalizado (micras)	%T _N
PS	200	89.21	100	94.45
C10A3	160	89.70		92.90
C10A4	160	88.72		92.80
C15A3	150	90.20		93.35
C15A4	140	88.64		91.74
C40A3	130	88.64		91.14
PC	82	90.81		88.91

Podemos afirmar que aunque se aumente la proporción del comonómero Ac.4ACBz la transparencia no sufre ninguna variación significativa y sobre todo, que los materiales poseen una transparencia que permanece dentro de los límites de un PS y PC comerciales caracterizados por ser materiales altamente transparentes, figura 3.39.

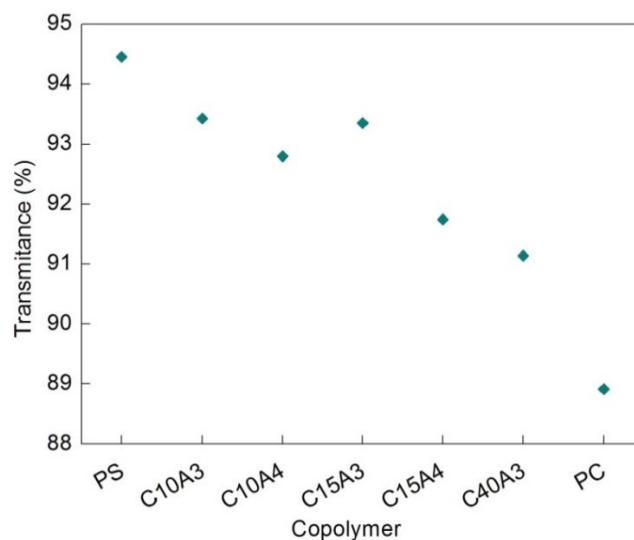


Figura 3.39. Comparación de la transmitancia (muestras en películas).

3.4.7 Ensayo de microdureza

En este caso se ha realizado un ensayo de microdureza del tipo Martens con un indentador Berkovich (indentador triangular) a una velocidad constante de 1.4632 mN/s utilizando una carga máxima de 10.00 mN que se mantiene por 5 segundos y después es retirada (ISO 14577-1), permitiendo obtener parámetros como: el coeficiente de penetración (Cit), la dureza de indentación (Hit), la dureza Vickers (HV*) y el módulo elástico (Eit) que se describen a continuación.

El valor de Cit representa cuanto es capaz de penetrar el indentador en la superficie del material conforme el experimento se lleva a cabo.

El valor Hit representa la resistencia del copolímero a la deformación permanente cuando la carga está siendo aplicada. Al conocer este parámetro podemos obtener el valor HV* aplicando la siguiente ecuación:

$$HV^* = 0.0924Hit \quad (3.11)$$

Es lógico obtener valores mucho más pequeños para el parámetro Vickers debido a que este tipo de dureza considera una cara más en la forma del indentador.

El parámetro Eit se relaciona directamente con las propiedades viscoelásticas del material. Recordemos que un material polimérico tiene un comportamiento viscoelástico, es decir, que pueden recuperar una parte de su forma original cuando el esfuerzo es retirado. En este caso, es posible obtener este valor a partir de la tangente en la curva de descarga.

Los datos obtenidos para los copolímeros son el valor promedio de 5 mediciones para cada muestra y son agrupados en la tabla 3.15, mientras que en las figuras 3.40 y 3.41 se muestra el seguimiento del proceso.

Tabla 3.15. Resultados obtenidos a partir del ensayo de microdureza para cada copolímero.

Muestra	Cit (%)	Hit (N/mm ²)	HV*	Eit (N/mm ²)
C10A3	6.71	232.24	21.46	3.30e+003
C10A4	7.06	235.59	21.77	3.23e+003
C15A3	7.39	251.86	23.27	3.40e+003
C15A4	6.93	229.90	21.24	3.26e+003

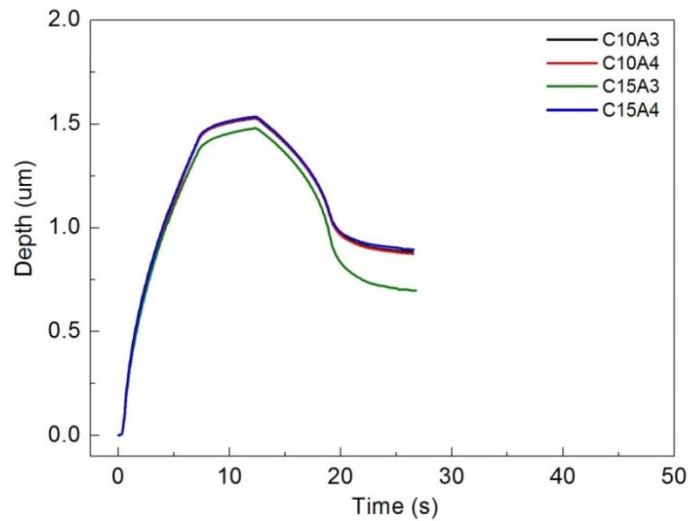


Figura 3.40. Representación de la profundidad de penetración contra tiempo (muestras en películas).

La figura 3.40 muestra cuanto logra penetrar el indentador sobre la superficie de las muestras durante el experimento. Analizando este grafico es muy sencillo notar que el compuesto C15A4, aunque la carga se haya mantenido por 5 segundos, resiste a la fuerza aplicada impidiendo que el indentador penetre de igual manera que en los otros compuestos.

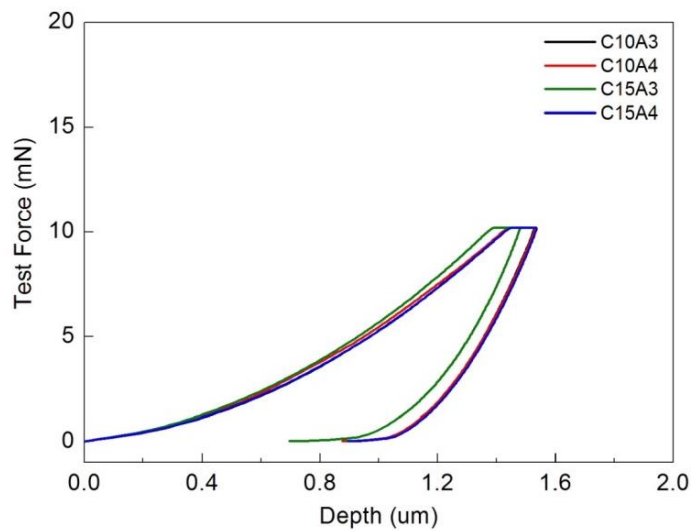


Figura 3.41. Representación de la fuerza contra la penetración (muestras en películas).

De la representación fuerza contra profundidad, figura 3.41, apreciamos cuanto son capaces de recuperar los materiales, comportamiento viscoelástico, comprobando que el compuesto C15A3, posee una mejor resistencia a la deformación permanente y tiende a recuperar mucho mejor en comparación a los demás.

Por sí solos estos valores no nos dan una idea sobre si los materiales analizados presentan una dureza aceptable a nivel comercial, es por ello, que son comparados, tabla 3.16, con un PS de estructura amorfa y con el polipropileno isotáctico (iPP) que es un material semicristalino donde los grupos metilo están situados en el mismo plano de la estructura brindándole una excelente dureza.

Tabla 3.16. Comparación de valores de microdureza de los copolímeros sintetizados con PS y iPP.
(muestras en películas)

Muestra	Cit (%)	Hit (N/mm ²)	HV*	Eit (N/mm ²)
C10A3	6.71	232.24	21.46	3.30e+003
C10A4	7.06	235.59	21.77	3.23e+003
C15A3	7.39	251.86	23.27	3.40e+003
C15A4	6.93	229.90	21.24	3.26e+003
iPP	8.10	100.57	9.29	1.38e+003
PS*			8.6-12.4	

*Dato obtenido de Dielectric Corporation.

Con esta comparación, se comprueba que los copolímeros amorfos sintetizados en este trabajo de investigación poseen la ventaja de la funcionalidad del comonomero Ac.4ACBz, duplicando la dureza de un PS comercial amorfo e incluso del iPP que es altamente consumido en la actualidad por su buena resistencia a la deformación.

3.4.8 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El análisis de GPC nos permite conocer el índice de polidispersidad (Pd), el peso molecular promedio en número (\overline{M}_n), peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) y el peso molecular promedio z (\overline{M}_z). El valor de \overline{M}_n , como su nombre lo indica, se relaciona con el número de moléculas que poseen un determinado peso molecular dando una idea del número de cadenas que existen en el sistema. El parámetro \overline{M}_w se relaciona directamente con la contribución de cada cadena en el peso molecular final resultando lógico que las cadenas con mayor peso contribuyan más este valor, por esta razón, \overline{M}_w es mucho mayor que \overline{M}_n (Seymour & Carraher, 2002). Por último el peso molecular promedio z (\overline{M}_z) se relaciona con el equilibrio termodinámico cuando todas las moléculas son distribuidas de acuerdo a su tamaño molecular.

La desventaja de emplear la técnica de GPC en el análisis de los copolímeros sintetizados es que contienen la unidad monomérica derivada del Ac.4ACBz, con grupos ácidos laterales, los cuales podrían dañar irreversiblemente al gel de la columna cromatográfica, posiblemente por adsorción o reticulación.

Se seleccionó al copolímero C15A4 para realizar este análisis, por lo que fue necesario repetir la síntesis de este compuesto (nota tabla 2.8). El estudio por GPC se realizó por duplicado empleando como disolvente Tetrahidrofurano (THF) con un tiempo de flujo de 1.2 mL/min a una temperatura de 45 °C con una duración de 35 min. Los resultados se muestran en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Resultados del análisis del GPC para el compuesto C15A4 (muestra en polvo).

	Experimento	M_n	\overline{M}_n	M_w	\overline{M}_w	M_z	\overline{M}_z	P_d	\overline{p}_d
C15A4	1	12500	12500	24800	24700	40500	40300	1.98	1.98
	2	12500		24700		40100		1.97	

\overline{M}_n : Peso molecular promedio en número.

\overline{M}_w : Peso molecular promedio en peso.

\overline{M}_z : Peso molecular promedio del promedio Z.

\overline{P}_d : Índice de polidispersidad promedio.

El valor cercano a 2 del índice de polidispersidad significa que las cadenas poliméricas no terminan su crecimiento combinándose entre sí, si no que la terminación se da por desproporción en el comonomero alílico Ac.4ACBz.

La figura 3.42 muestra la distribución de pesos moleculares para el copolímero C15A4, dicha distribución es del tipo gaussiana y se puede deducir que las propiedades del copolímero están determinadas por el número de fracciones de alto peso molecular. El parámetro \overline{M}_p representa el valor máximo obtenido por el análisis.

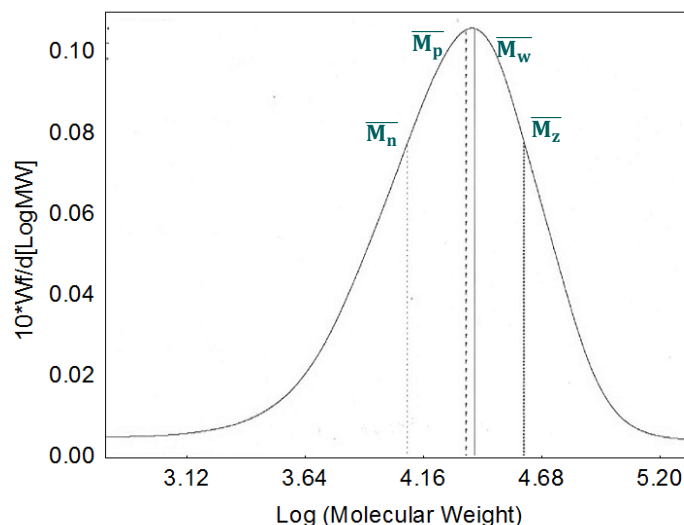


Figura 3.42. Distribución de pesos moleculares del análisis GPC de la muestra C15A4.

El peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) es comparado con el peso molecular viscoso (M_v) debido a que en el apartado 3.4.5 fue determinada la viscosidad intrínseca que se relaciona directamente con el peso molecular viscoso, ecuación 3.12. En la literatura (Brandrup J. and Immergut E. H, 1989) se han reportado dos valores de K y de α para las soluciones de poliestireno en cloroformo. K_1 y α_1 (0.00716 ml/g y 0.7) y K_2 y α_2 (0.0112 ml/g y 0.73).

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (3.12)$$

Resolviendo la ecuación para ambos valores de K y α , se observa que el peso molecular viscoso (M_v) del compuesto de la primera síntesis, y el peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) del producto de la segunda síntesis son cercanos, tabla 3.18, lo que garantiza que las reacciones de copolimerización son reproducibles.

Tabla 3.18. Comparación de peso molecular M_w y M_v del copolímero C15A4.

Muestra	M_{v1}	M_{v2}	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_z
C15A4*	26100	21500	-	-	-
C15A4**	-	-	24700	12500	40300

*Síntesis 1 (Tabla 2.8). **Síntesis 2.

Es importante señalar, que el valor \bar{M}_w es más certero ya que las constantes K y α , empleadas para determinar el peso molecular viscosimétrico, corresponden a la interacción entre el cloroformo y el estireno omitiendo las interacciones de éste disolvente con el comonomero Ac.4ACBz.

Capítulo 4

Simulaciones

4.1 Cálculos teóricos

4.1.1 Herramientas computacionales

La química es la ciencia de la transformación y es subdividida en diversas áreas que permiten explicar este fenómeno, por ejemplo, la química teórica combina diversos métodos matemáticos con leyes fundamentales en la física para describir procesos de relevancia química (Jensen F., 2007), como son: La geometría molecular, estados de transición y energía de las moléculas, reactividad química, propiedades físicas de las sustancias, entre otras. Así también si se utilizan programas computacionales para apoyar la investigación de dichos procesos el área es denominada química computacional (Lewars E., 2004).

Considerando de forma general a las moléculas como una colección de partículas cargadas, es decir, núcleos positivos y electrones negativos; y siendo la única fuerza física importante para los fenómenos químicos la interacción de Coulomb (Jensen F., 2007), las herramientas computacionales se clasifican de la siguiente manera:

Molecular mechanics (MM): Toma en cuenta los valores de la longitud de los enlaces, así como la energía necesaria para “doblarlos” y “estirarlos”, y los ángulos que existen entre los átomos permitiendo obtener las energías de una colección determinada de átomos y enlaces, y realizar la optimización de la geometría molecular.

Ab initio: Se fundamenta en la mecánica cuántica básica para resolver la ecuación de Schrödinger obteniendo la energía molecular y una función de onda utilizada para calcular la distribución electrónica. Este tipo de análisis es el empleado en el presente trabajo.

Semiempirical (SE): Al igual que en el método anterior, se busca resolver la ecuación de Schrödinger utilizando una mezcla de teoría con valores experimentales y por lo tanto las complicadas ecuaciones del método *ab initio* no se evalúan realmente.

Density functional: Posee los mismos principios que los métodos *ab initio* y SE, pero a diferencia de éstos, no genera una función de onda sino que deriva directamente la distribución electrónica.

Molecular dynamics: Emplea las leyes que describen el movimiento de las moléculas y es utilizado comúnmente para describir el comportamiento de las enzimas al interactuar con un sustrato.

4.1.1.1 Hartree-Fock (HF)

En un cálculo *ab initio*, como lo es el método HF, se resuelve la ecuación electrónica que se obtiene después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ecuación 4.1. Recordemos que esta aproximación supone que los electrones pueden responder casi instantáneamente al desplazamiento de los núcleos, ya que existe una gran diferencia de masa entre ellos. Se considera que los núcleos se encuentran fijos y

la ecuación se resuelve para los electrones en esta disposición particular. Realizando una serie de cálculos, separando los movimientos electrónicos de los nucleares, encontramos un conjunto de soluciones que puede describir el comportamiento de moléculas poliatómicas (Atkins P. & Friedman R.,2005).

$$H\psi(r, R) = E(R)\psi(r, R) \quad (4.1)$$

En dicha ecuación la función de onda (ψ) depende tanto de las coordenadas electrónicas (r) como de las nucleares (R) y el hamiltoniano para este caso es el mostrado en la siguiente ecuación.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.2)$$

La complicación principal es la existencia de las interacciones electrón-electrón (e-e) que dependen directamente de la distancia entre éstos, como se aprecia en el tercer término de la ecuación anterior. Por lo que se procede a reescribir al operador hamiltoniano (H°) para un solo electrón i , ecuación 4.3, y la ecuación para un electrón i .

$$H^\circ = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \quad (4.3)$$

$$\hat{h}_i \psi_a^\circ(i) = E_a^\circ \psi_a^\circ(i) \quad (4.4)$$

Simplificando la notación, escribimos a la función de onda (ψ°) como el producto de n funciones de onda para un electrón i , así también a la energía (E°) como la suma de las energías de cada electrón i en cierto orbital.

$$H^\circ \psi^\circ = E^\circ \psi^\circ \quad \psi^\circ = \psi_a^\circ(1)\psi_b^\circ(2) \dots \psi_z^\circ(n) \quad (4.5)$$

Sin embargo, hasta este punto no se ha considerado que las funciones de onda deben obedecer el principio de Pauli, por lo que es necesario introducir un factor donde sean consideradas las coordenadas conjuntas espacio-spin de un electrón i (x_i), dicho concepto es llamado Spinorbital (φ_a) y es descrito como el producto de una determinada función de onda y un spin, ecuación 4.6.

$$\varphi_a(x_i; R) \quad (4.6)$$

Aplicando las determinantes del tipo Slater y el concepto de Spinorbital encontramos que la función de onda se puede escribir de la siguiente manera:

$$\psi^{\circ}(x; R) = (n!)^{-\frac{1}{2}} \det |\varphi_a(1)\varphi_b(2) \dots \varphi_z(n)| \quad (4.7)$$

Considerando que cada electrón se mueve en el campo electrostático del núcleo y en el campo promedio de los demás electrones n-1, se busca una función de onda del tipo de la ecuación representada en la ecuación 4.7. Así también un operador que incluya la repulsión electrónica (operador Coulomb) y la modificación energética debida a los efectos de la correlación de los spines (operador de exchange). Tomando en cuenta lo anterior, la ecuación Hartree-Fock para un determinado spinorbital se representa como:

$$f_n \varphi_z(n) = \varepsilon_z \varphi_z(n) \quad (4.8)$$

Donde ε_z es la energía del spinorbital y f_n es el operador Fock, ecuación 4.9, que engloba al operador Coulomb (J_u) y al operador de Exchange (K_u).

$$f_n = h_n + \sum_u \{J_u(n) - k_u(n)\} \quad (4.9)$$

Si se tiene un especial interés en sistemas con un número par de electrones y un tipo de función de onda simple, se realiza la restricción de que cada orbital espacial debe tener dos electrones; uno con spin α y otro con spin β (Jensen F., 2007), por lo que la función de onda adopta la forma siguiente:

$$\varphi_0 = (n!)^{-\frac{1}{2}} \det |\psi_a^{\alpha}(1)\psi_a^{\beta}(2)\psi_b^{\alpha}(3) \dots \psi_z^{\beta}(n)| \quad (4.10)$$

Esta metodología es conocida como Hartree-Fock restringido (RHF) y es la empleada en la determinación de las frecuencias y energías del homopolímero P4ACBz isotáctico (iP4ACBz) y sindiotáctico (sP4ACBz).

4.1.2 Metodología

Se construyeron las moléculas del homopolímero iP4ACBz y sP4ACBz considerando solamente 10 unidades monoméricas, empleando el software GaussView versión 5.0. Posteriormente se realizó un cálculo RHF empleando una base STO-3G*.

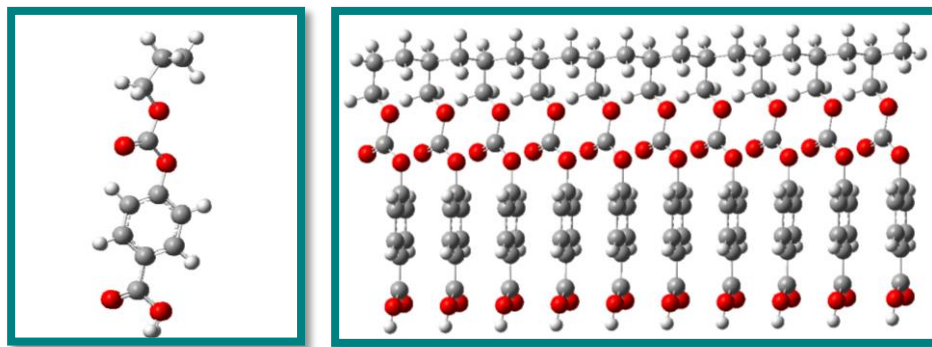


Figura 4.1. Construcción del homopolímero iP4ACBz (isotático).

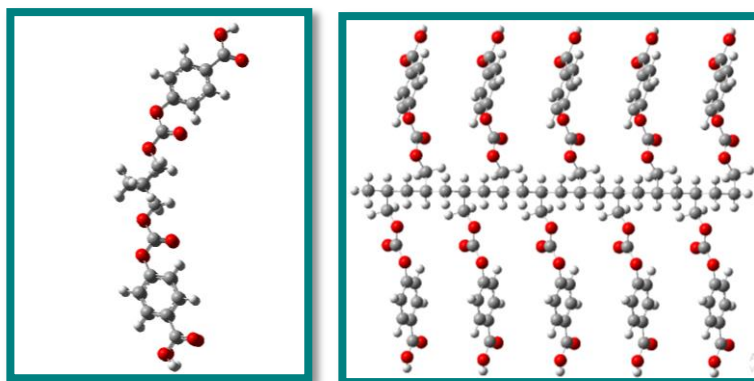


Figura 4.2. Construcción del homopolímero sP4ACBz (sindiotático).

Para los cálculos teóricos se supuso que tanto el monómero inicial como el terminal se encontraban unidos a átomos de hidrógeno; así también se consideró la etapa de propagación, es decir, fue necesario construir los fragmentos de la cadena principal cuando cada unidad monomérica se añadía a ésta.

4.1.3 Resultados

Como se mencionó en el apartado anterior los cálculos simulan la etapa de propagación, por lo que se determinó la variación energética molecular conforme se incrementaban las unidades monoméricas.

En el caso del homopolímero isotáctico (iP4ACBz) se puede apreciar en la tabla 4.1 que conforme se incrementan las unidades monoméricas la energía comienza a disminuir.

Tabla 4.1. Variación energética con respecto al número de unidades monoméricas del compuesto iP4ACBz.

Unidades monoméricas (iP4ACBz)	Energía (u.a.)
2	-1574.1920
3	-2360.7114
4	-3147.2308
5	-3933.7502
6	-4720.2696
7	-5506.7890
8	-6293.3083
9	-7079.8280
10	-7866.3471

Esta relación inversa posee un comportamiento del tipo lineal con un coeficiente de correlación lineal igual a 1, donde los parámetros A y B poseen valores de -1.1532 y -786.5194 respectivamente.

$$y = A + BX \quad (4.11)$$

Otro dato obtenido de dicho análisis es que conforme la cadena polimérica crece la estructura comienza a adoptar una conformación similar a la de un helicoide, debido a las numerosas interacciones entre los átomos de dicha estructura, figura 4.3, permitiendo la estabilización de la molécula.

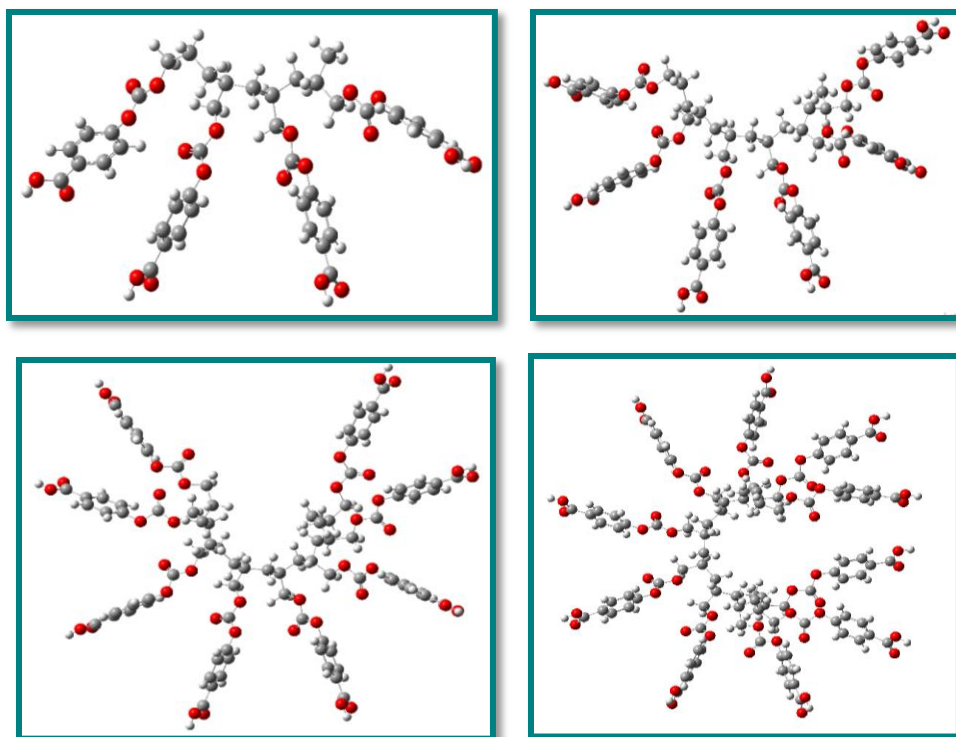


Figura 4.3. Conformación de la molécula iP4ACBz con 4, 6, 8, 10 unidades monoméricas.

Para el caso del homopolímero sP4ACBz se observa la misma relación inversa del tipo lineal entre energía y las unidades monoméricas dentro de la cadena principal, tabla 4.2, con valores para A y B de -1.15086 y -786.5219 respectivamente; el valor para r se sigue manteniendo de 1.

Conforme los monómeros se van uniendo a los centros activos, radicales, la molécula comienza a estabilizarse adoptando una conformación helicoidal, figura 4.4. Sin embargo los valores obtenidos para este compuesto son ligeramente menores a los del iP4ACBz por lo que se supone que las cadenas poliméricas prefieren adoptar un ordenamiento del tipo sindiotáctico a uno isotáctico.

Tabla 4.2. Variación energética con respecto al número de unidades monoméricas del compuesto sP4ACBz.

Unidades monoméricas (sP4ACBz)	Energía (u.a.)
2	-1574.1947
3	-2360.7165
4	-3147.2385
5	-3933.7604
6	-4720.2823
7	-5506.8042
8	-6293.3261
9	-7079.8480
10	-7866.3699

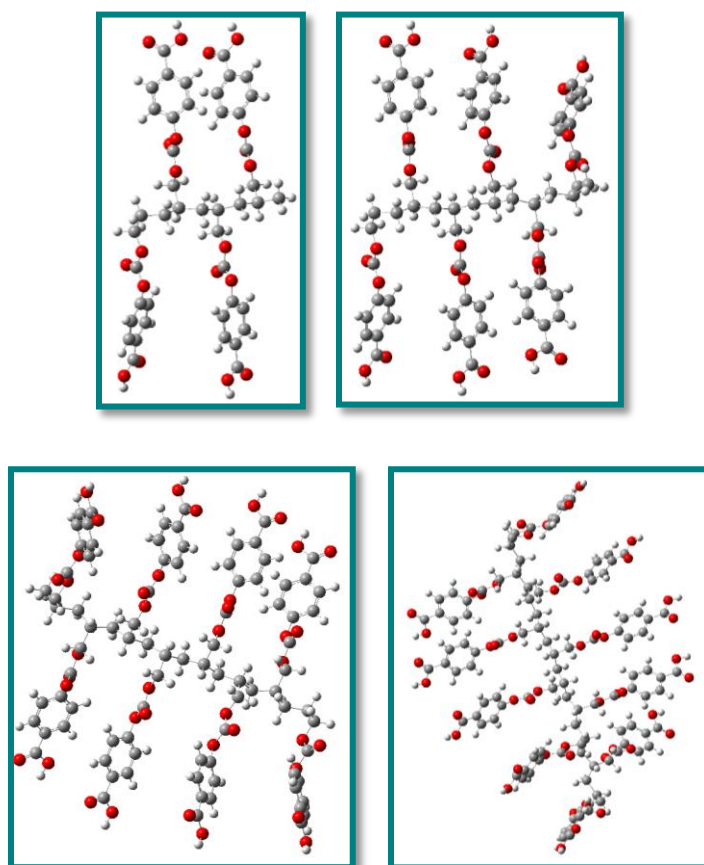


Figura 4.4. Conformación de la molécula sP4ACBz con 4, 6, 8, 10 unidades monoméricas.

Una vez que hemos analizado el comportamiento del homopolímero iP4ACBz y sP4ACBz constituido por 10 unidades monómericas se realizó el mismo cálculo para una cadena de poliestireno (PS), figura 4.5, con la finalidad de determinar la variación de energía con respecto al incremento de unidades monómericas, encontrando que la estructura también adopta una forma de helicoide, sin embargo los valores obtenidos son mucho mayores a los de los compuestos anteriores, tabla 4.3. Esto indica que la estructura polimérica del PS necesita mayor número de unidades monómericas para estabilizarse al nivel del homopolímero P4ACBz, figura 4.6.

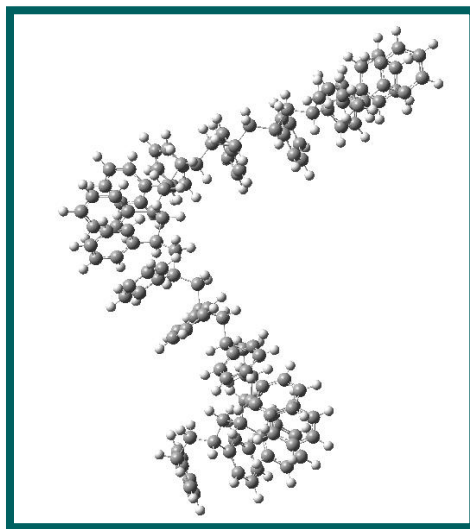


Figura 4.5. Estructura helicoidal del PS.

Tabla 4.3. Comparación de las energías de los compuestos PS, iP4ACBz y sP4ACBz.

Unidades monómericas	Energía PS (a.u)	Energía iP4ACBz (a.u)	Energía sP4ACBz (a.u)
2	-608.9602	-1574.1920	-1574.1947
3	-912.8640	-2360.7114	-2360.7165
4	-1216.7670	-3147.2308	-3147.2385
5	-1520.6703	-3933.7502	-3933.7604
6	-1824.5735	-4720.2696	-4720.2823
7	-2128.4767	-5506.7890	-5506.8042
8	-2432.3799	-6293.3083	-6293.3261
9	-2736.2832	-7079.8280	-7079.8480
10	-3040.1864	-7866.3471	-7866.3699

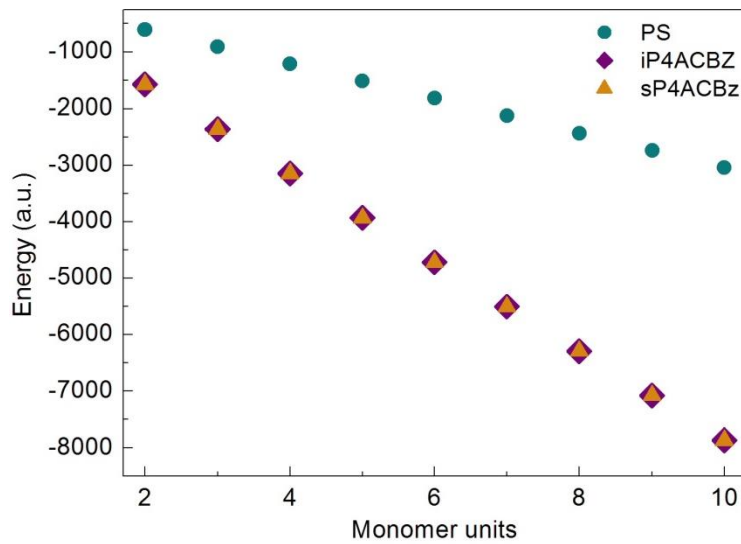


Figura 4.6. Relación energía contra unidades monoméricas de los compuestos PS, iP4ACBz y sP4ACBz.

Con este conjunto de resultados se afirma que cuando el porcentaje de comonomero Ac.4ACBz aumenta se tiene una mayor probabilidad de que existan interacciones entre estas especies por lo que la estructura se estabiliza y el crecimiento de la cadena es mucho menor comparado a cuando se favorece la interacción entre las especies de estireno (S).



Capítulo 5

Resultados y Conclusiones

5.1 Compilación de resultados

En este apartado se muestra una serie de tablas que compilan los resultados obtenidos en los capítulos 3 y 4, permitiendo de esta manera, sustentar la sección 5.2 donde se exponen las conclusiones del presente trabajo.

Tabla 5.1. Propiedades del comonomero Ac.4ACBz.

Compuesto	Estructura	DSC		Estabilidad térmica			
		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _{1F} (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{2F} (°C)
Ac.4ACBz	Cristalina Ortorrómica	61.44	117.02	150	245	375	600

T₁: Transición1, T₂: transición2

T₁₀/ T_{1F}: T inicial y final transición1, T₂₀/T_{2F}: T inicial y final transición2.

Tabla 5.2. Propiedades térmicas y viscosidad intrínseca del PS3 y de los copolímeros sintetizados.

Copolímero	Estructura	Tg		Estabilidad Térmica		[η]
		H (°C)	C (°C)	T ₀ (°C)	T _F (°C)	ml/g
PS3	AMORFA*	92	-	270	440	12.3
C10A3		102	94	252.64	420.30	17.5
C10A4		97	90	266.30	420.19	14
C15A3		94	86	257.58	414.33	13.5
C15A4		93	85	259.77	413.29	16.3
C40A3		91	83	255.63	413.29	12.5
C40A4		84	77	256.54	417.20	3.6
C65A3		66	59	228.18	407.44	4.1

H: Segundo calentamiento; C: Enfriamiento.

*DRX de polvos.

Tabla 5.3. Valores de transparencia normalizados a un espesor de 100 micras.

Muestra	Espesor normalizado (micras)	%T _N
PS	100	94.45
C10A3		92.90
C10A4		92.80
C15A3		93.35
C15A4		91.74
C40A3		91.14
PC		88.91

Tabla 5.4. Valores de microdureza.

Muestra	Cit (%)	Hit (N/mm ²)	HV*	Eit (N/mm ²)
C10A3	6.71	232.24	21.46	3.30e+003
C10A4	7.06	235.59	21.77	3.23e+003
C15A3	7.39	251.86	23.27	3.40e+003
C15A4	6.93	229.90	21.24	3.26e+003
PS			8.6-12.4	

Tabla 5.5 M_w y M_v del copolímero C15A4.

Muestra	M_v1	M_v2	\overline{M}_w	\overline{M}_n	\overline{M}_z
C15A4*	26100	21500	-	-	-
C15A4**	-	-	24700	12500	40300

*Síntesis 1 (Tabla 2.8). **Síntesis 2.

Tabla 5.6. Variación energética del compuesto sP4ACBz.

Unidades monómeras (sP4ACBz)	Energía (u.a.)
2	-1574.1947
3	-2360.7165
4	-3147.2385
5	-3933.7604
6	-4720.2823
7	-5506.8042
8	-6293.3261
9	-7079.8480
10	-7866.3699

5.2 Conclusiones

La reacción de síntesis del comonomero Ac.4ACBz se optimizó, manteniendo un rendimiento del producto purificado de aproximadamente el 50%.

El comonomero tipo alilo Ac.4ACBz es un polvo cristalino con una estabilidad térmica por debajo de 150 °C. En el termograma, obtenido en el estudio de DSC, son observadas 2 temperaturas de fusión cercanas a 60 °C y 117 °C atribuidas a 2 posibles estructuras presentes.

Obteniéndose monocristales, se determinó que la estructura cristalina que funde a 117 °C es del tipo ortorrómbica primitiva ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ\text{C}$) existiendo interacciones por puente de hidrógeno.

El rendimiento del producto purificado de las reacciones de copolimerización en masa, a una temperatura de 90 °C al vacío, empleando el 4% de BPO como iniciador durante 3 y 4 horas de reacción, decrece al incrementar el porcentaje del comonomero Ac.4ACBz en un 65% de la alimentación de la reacción, ya que el protón unido al tercer carbono de la terminación alílica es muy lábil y de esta manera, se favorece la etapa de terminación por desproporción. Superando este porcentaje de comonomero los copolímeros tienden a formar retículos.

El análisis IR indica que se logró la obtención de 7 copolímeros lineales funcionalizados. Es conveniente señalar que se requieren otros análisis para determinar la composición de los copolímeros preparados en el presente trabajo.

El análisis de XRD de polvos mostró que la estructura de los copolímeros sintetizados es amorfa. Esto se confirmó con el análisis de DSC donde se observó únicamente una transición correspondiente a la T_g .


La estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea y la viscosidad intrínseca de los copolímeros disminuyen por el posible incremento de las unidades monoméricas del AC.4ACBz en la estructura, tabla 5.2.

La transparencia de películas con un espesor de 100 micras de estos compuestos, omitiendo el C40A4 y C65A3, no presenta una variación significativa conforme el porcentaje de Ac.4ACBz aumenta dentro de la cadena, manteniendo un valor cercano al de un PS comercial, tabla 5.3.

La dureza Vickers de un PS comercial fue casi triplicada por éstos copolímeros, tabla 5.4.

La reacción de copolimerización del compuesto C15A4 es reproducible, y dicho compuesto presenta un peso molecular de 24700 g/mol, tabla 5.5.

El compuesto C15A3 posee una excelente T_g que permite trabajar bajo condiciones accesibles. También, es el que posee las mejores propiedades de transparencia y microdureza considerando que no cuenta con una alta funcionalidad.



El estudio teórico predice que el homopolímero podría ser un compuesto semicristalino con una estructura sindiotáctica, tabla 5.6, debido al gran impedimento estérico. El peso molecular de este compuesto sería relativamente bajo debido a la poca reactividad del doble enlace terminal.

La homopolimerización del Ac.4ACBz deberá ser intentada a temperaturas menores de 90 °C, o bien con otro tipo de iniciadores.

Referencias

ASTM D446-12, Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org

Atkins P., Friedman R., (2005). *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press Inc.

Besednjak, A. (2005). Matrices para materiales compuestos. En *Materiales compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones* (pp.19-38), Barcelona, España: Edicions UPC.

Bevington J. C., Huckerby T. N., (2006). Studies of end-groups in polystyrene using ¹H NMR. *European Polymer Journal* 42,1433-1436.

Billmeyer F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona, España: Editorial Reverté.

Bilurbina L., Liesa F. (1990). *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. Barcelona, España: Marcombo.

Blanchard Louis-Philippe, Hesse Jean, Malhotra Shadi Lal, (1974). Effect of Molecular Weight on Glass Transition by Differential Scanning Calorimetry. *Can. J. Chem.* 52, 3170 (1974).

Brandrup J. and Immergut E. H (Editors). (1989). *Polymer Handbook*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons.

Brun N., Bourson P., Margueron S., Duc M., (2011). Study of the thermal behavior of syndiotactic and atactic polystyrene by Raman spectroscopy. DOI: 10.1051/jeep/2011 00004.

Callister W. D. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales (Vol.2)*. Barcelona, España: Editorial Reverté.

Carraher C. E. (2003). *Polymer chemistry*. New York, Estados Unidos de América: Marcel Dekker, Inc.

Castro L. (2 de junio, 2011). *Los plásticos en el ámbito mundial*. Clúster de Plástico Dominicano. Recuperado de <https://airdplastico.wordpress.com/2011/06/02/los-plasticos-en-el-ambito-mundial/>

Chase G. A., Kozlowski T. R., Krause R. P., (1997), *Chemical strengthening of ophthalmic lenses*, *Am J. Optomet. Arc. Am. Acad. Optom.*, 50 (1973)470; and Suresh T. Gulati, Frangibility of Tempered Soda-Lime Glass Sheet, *Proc. Glass Processing Days, Tampere, Finland 1997*, p. 72, isbn 952-90-8959-7.

Clark R. C. and Reid J. S. (1995). *The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals*. *Acta Crystallographica.* A.51 (6), 887-897. Doi: 10.1107/S0108767395007367.

Conde M.P. (2012). *Presente Futuro de la Industria del Plástico en México*. Pemex. Recuperado de <http://www.ptq.pemex.com/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/03%20Mercado%20pl%C3%A1sticos%202012.pdf>

De la Rosa F., (2004), Síntesis de monómeros alilcarbonatos derivados del Ac. 4-hidroxibenzoico. Tesis. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México.

De la tijera E. (2016, 19 de enero). *2015: otro buen año para la industria del plástico en México*. Plastics Technology México. Recuperado de <http://www.pt-mexico.com/articulo/2015-otro-buen-ao-para-la-industria-del-plastico-en-mxico>

Douglas B. E., McDaniel D. H. & Alexander J.J.(1994). *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Barcelona, España: Editorial Reverté.

Ebewele R. O., (2000), *Polymer Science and Technology*. United States of America: CRC Press LLC.

Esteban Cifuentes C, Franco López B. M.(2006), *Recuperación de policarbonato post.consumo a partir de discos compactos e incorporación a una formulación de resinas de fenol formaldehído*. Tesis. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Fidalgo J. A., Fernández M.R. & Fernández N. (2016). *Tecnología Industrial II*. Madrid, España: Paraninfo.

Garrido L., Ibarra L., Marco C.,(2004), *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos (Vol.1)*, Madrid, España: ICTP-CSIC.

Garrido L., Ibarra L., Marco C.,(2004), *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos (Vol.2)*, Madrid, España: ICTP-CSIC.

Gonzales & Ay Palazon, A. C. A. (1973). *Ensayos Industriales*. Ediciones Litenia.

Hollas J. M. (2004). *Modern Spectroscopy (4ª edición)*. Inglaterra: Wiley.

Jensen F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. Department of Chemistry, University of southern Denmark, Odense, Denmark. John Wiley & sons, ltd.

León-Bermúdez A. Y., Salazar R., (2008). Synthesis and characterization of the polystyrene–asphaltene graft copolymer by ft-ir spectroscopy. En *Ciencia, Tecnología y Futuro* (Vol. 3, Núm. 4), Colombia.

Lewars E. (2004). *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Dordrecht, Netherland: Kluwer Academic Publishers.

Martha Aguilar Nery G. (2016). *Poliestireno funcionalizado*. Segundo simposio interno del Posgrado en Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México.

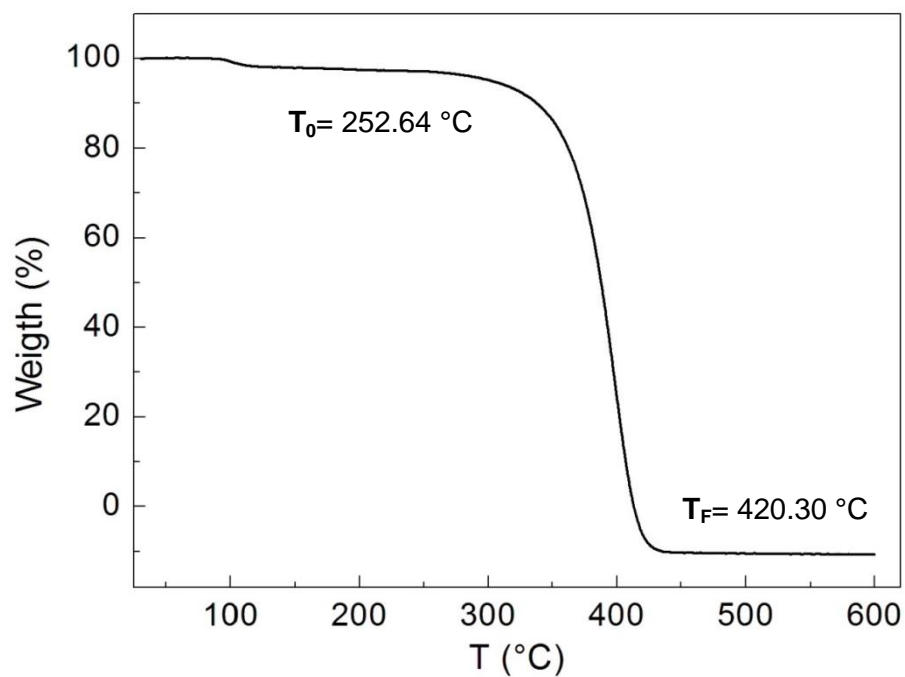
Maya D. G., Delgado E. (2012, julio). *Resinas de ingeniería con alto potencial de crecimiento*. Tecnología del Plástico. Recuperado en <http://www.plastico.com/temas/Resinas-de-ingenieria-con-alto-potencial-de%20crecimiento+94313?pagina=1>

Miravete A. (1995). *Los nuevos materiales en la construcción*. Barcelona, España: Editorial Reverté.

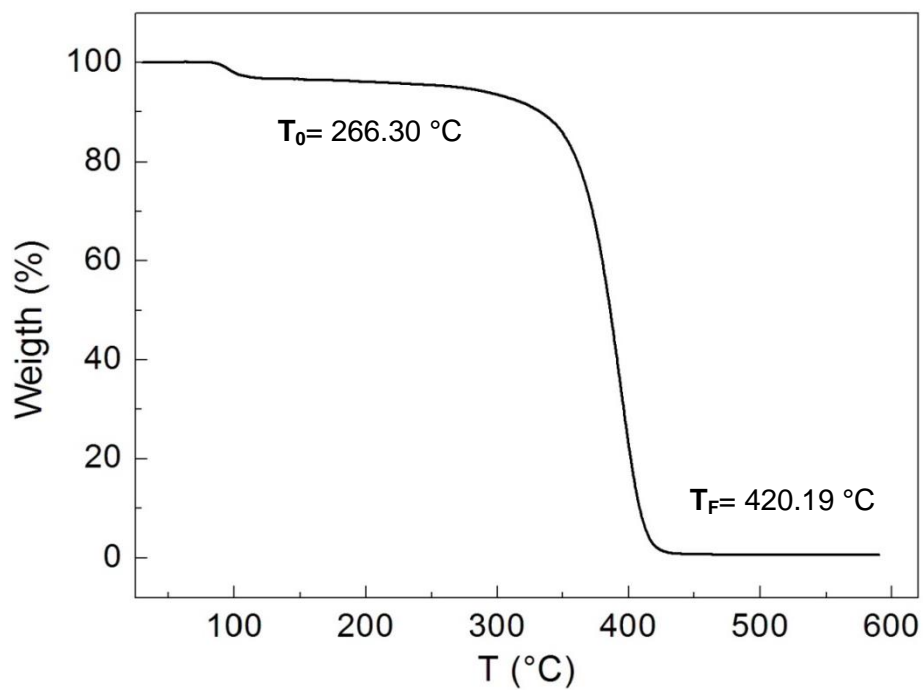
- Peterson Jeffery D., Vyazovkin Sergey, Wight Charles A., (2001). Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). En *Macromolecular Chemistry and Physics.* , 202 (6), 775–784.
- Seymour R.B., Carraher C. E.(2002), *Introducción a la química de los polímeros*, Barcelona, España: Editorial Reverté.
- Sheldrick. George M.(2008) *A short history of SHELX*. Acta Crystallographica. A. 64 (1), 112-122. Doi: 10.1107/S0108767307043930.
- Sichina W. J.,(2007, diciembre). Characterization of Polymers Using TGA. Recuperado en http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/TGA_Notes.pdf
- Skoog D. A., Holler F. J. , Crouch S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis (6ª Edición)*. Estados Unidos de América: Brooks/Cole.
- Solomon David H., Qureshi A., (1996), *Allyl Diglicol carbonate*. Polymeric Materials Enciclopedia. (Vol.1), p.182. University of Massachusett. United States of America : CRC Press LLC.
- Solomon O.F., Ciuta I. Z., Determination de la viscosite intrinseque de solutions de polymeres par une simple determination de la viscosite Journal of Applied Polymer Science, 6 (1962) 683-686.
- Suriñach S., Baro M. D., Bordas S., Clavaguera N., Clavaguera-Mora M.T. (1992). *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 31 (1), 11-17.
- Ultra Plas, (2008). *El Policarbonato ¿Qué es y para qué se utiliza?* Ciudad de México, México: <http://www.acrilico-y-policarbonato.com/policarbonato.html>
- Waseda Y, Matsubara E. & Shinoda K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. New York: Springer.
- Weissmermel K., Arpe H., (1981), *Química orgánica industrial*, Barcelona, España: Reverté.
- Woo Eamor M, Chang Ling, (2011). Tacticity in Vinyl Polymers. En *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. DOI: 10.1002/0471440264.pst363.
- Wünsch J.R., (2000), *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications (Vol.10, Núm.4)*, UK : Rapra Technology Ltd.



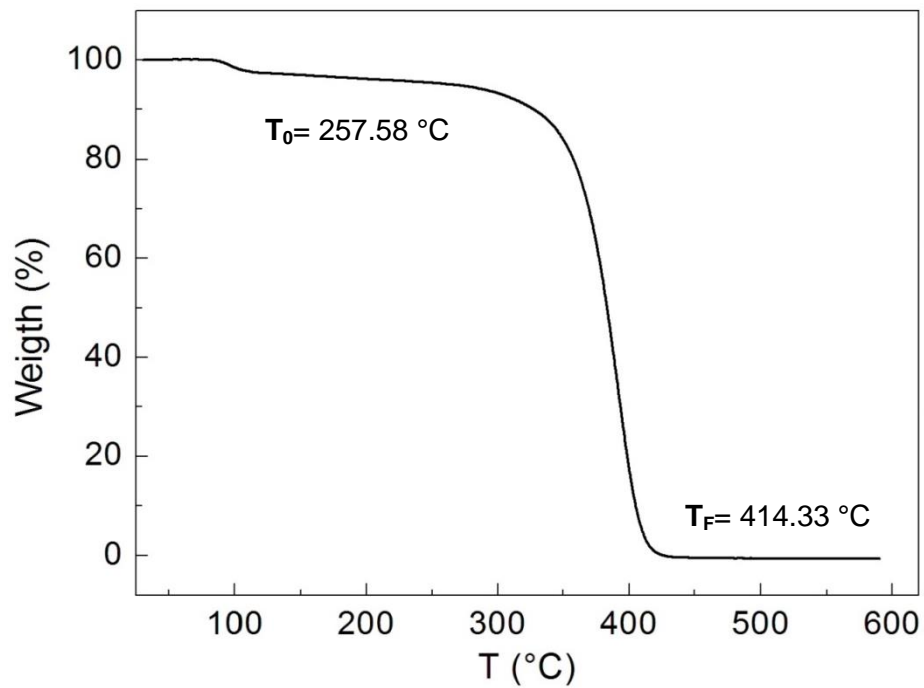
Anexo



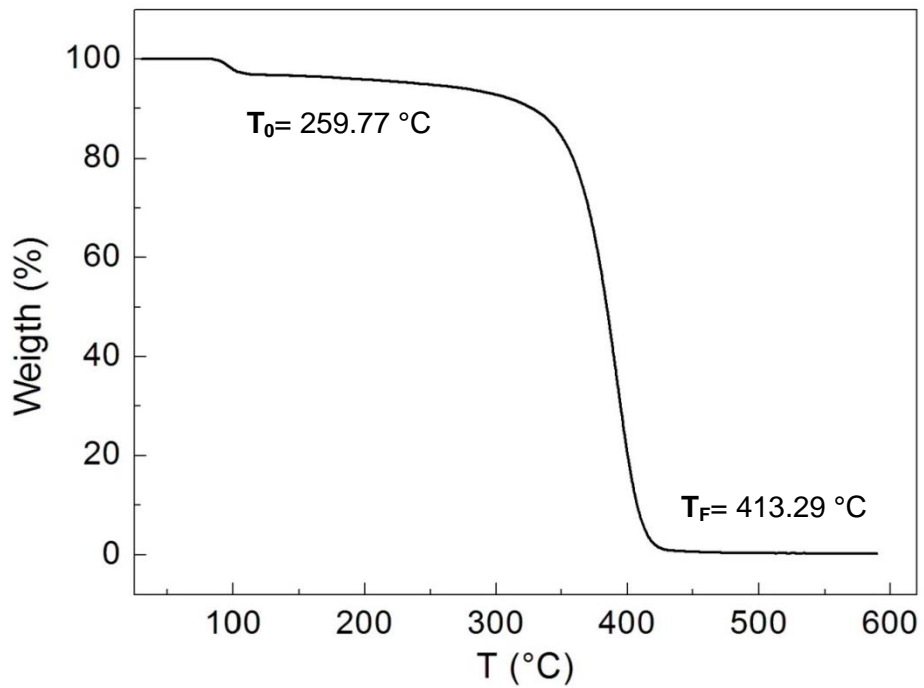
A. 1. Termograma TGA del copolímero C10A3 (muestra en polvo).



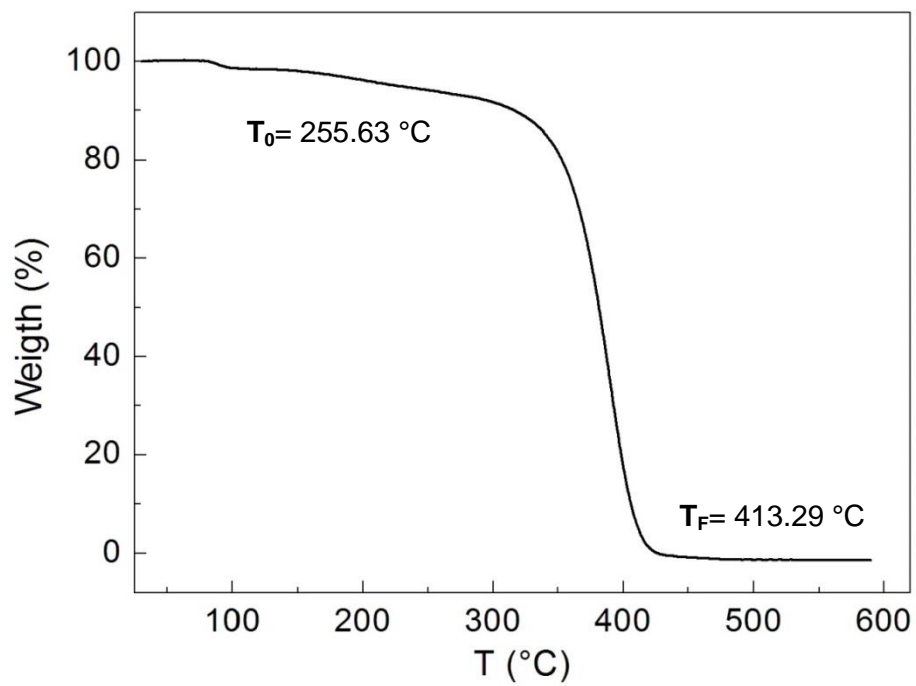
A. 2. Termograma TGA del copolímero C10A4 (muestra en polvo).



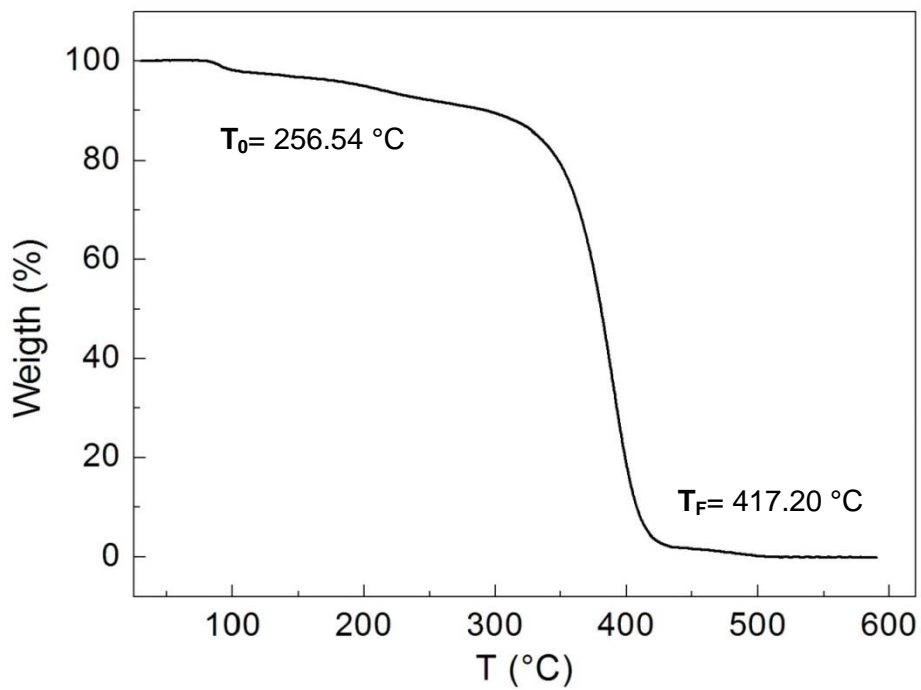
A. 3. Termograma TGA del copolímero C15A3 (muestra en polvo).



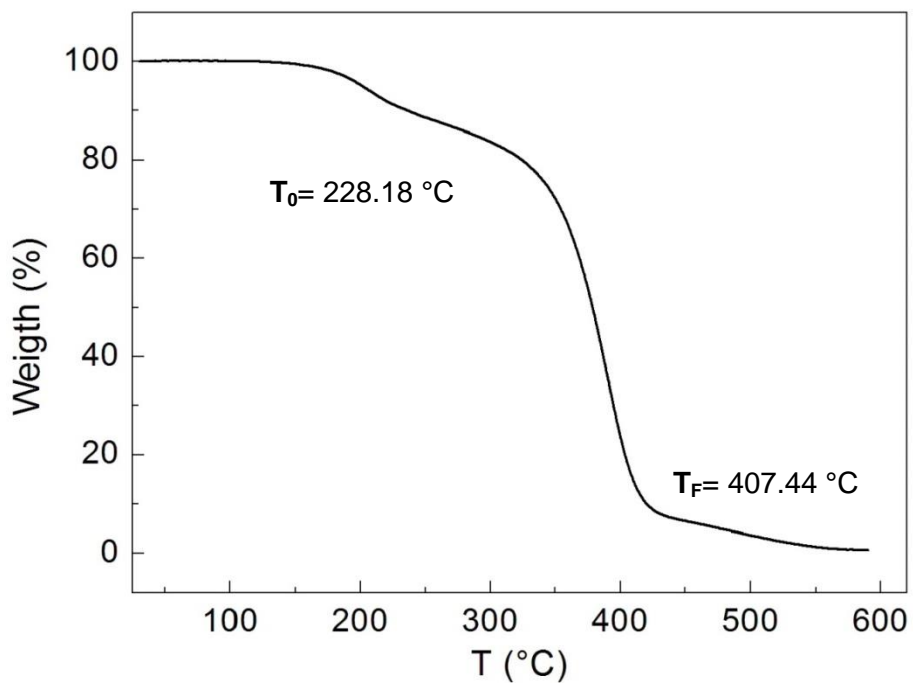
A. 4. Termograma TGA del copolímero C15A4 (muestra en polvo).



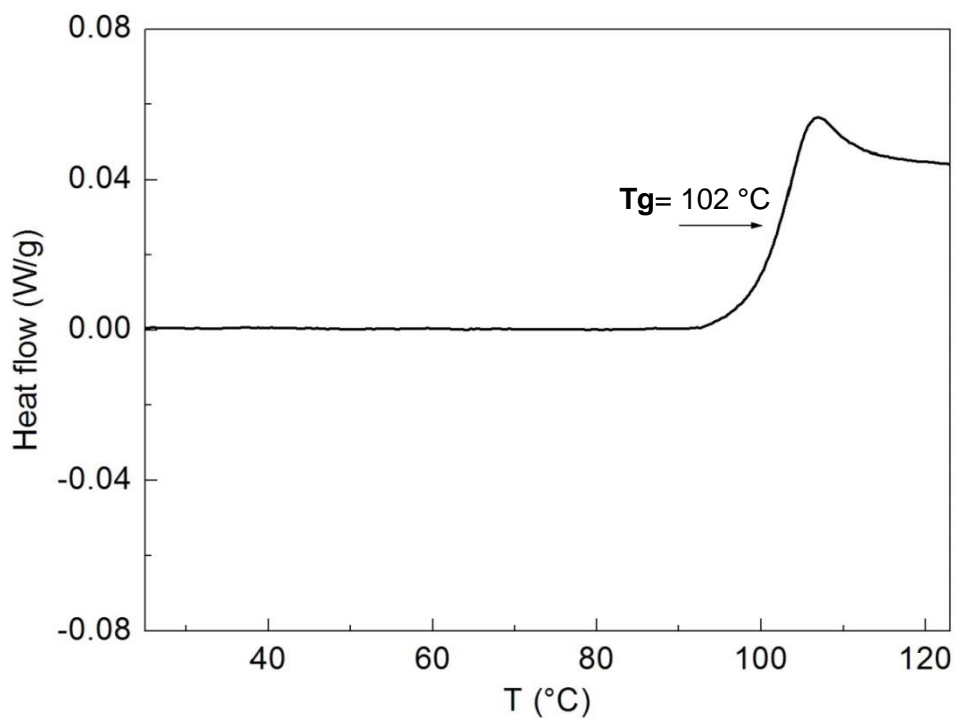
A. 5. Termograma TGA del copolímero C40A3 (muestra en polvo).



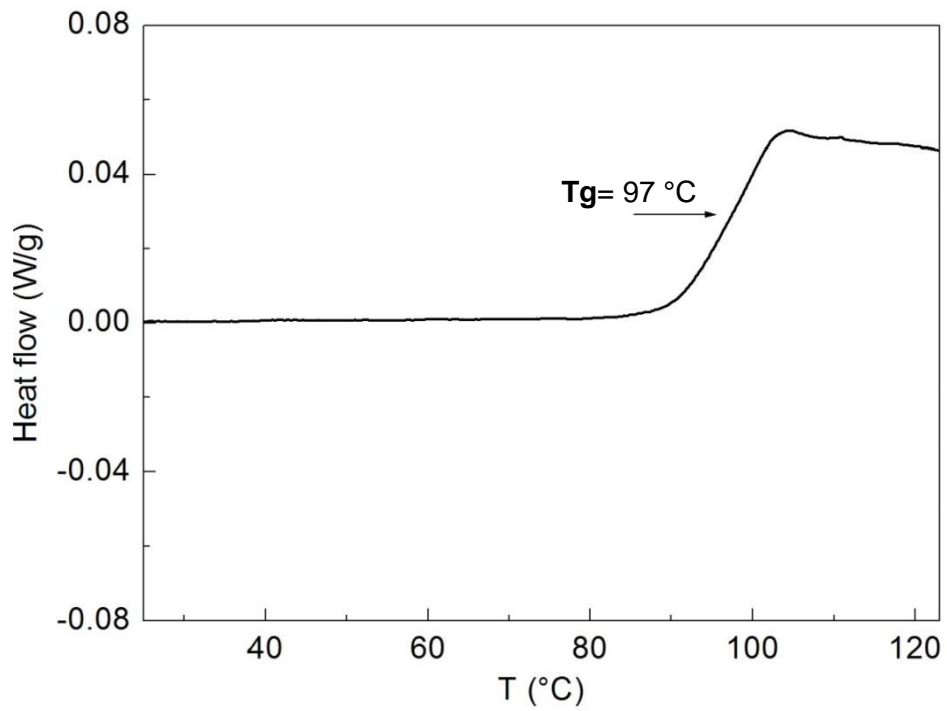
A. 6. Termograma TGA del copolímero C40A4 (muestra en polvo).



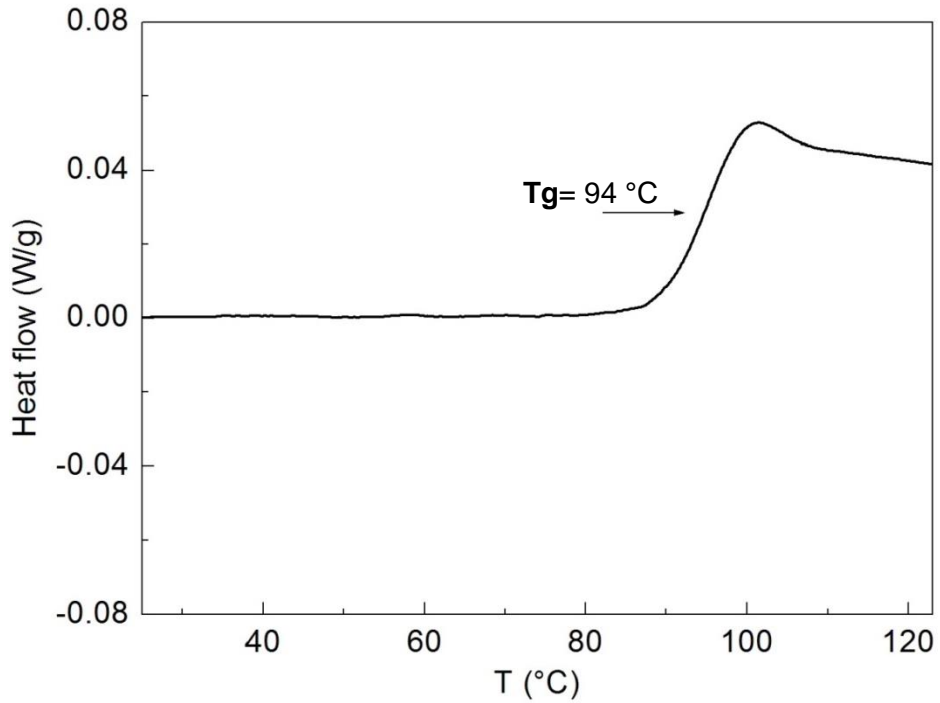
A. 7. Termograma TGA del copolímero C65A3 (muestra en polvo).



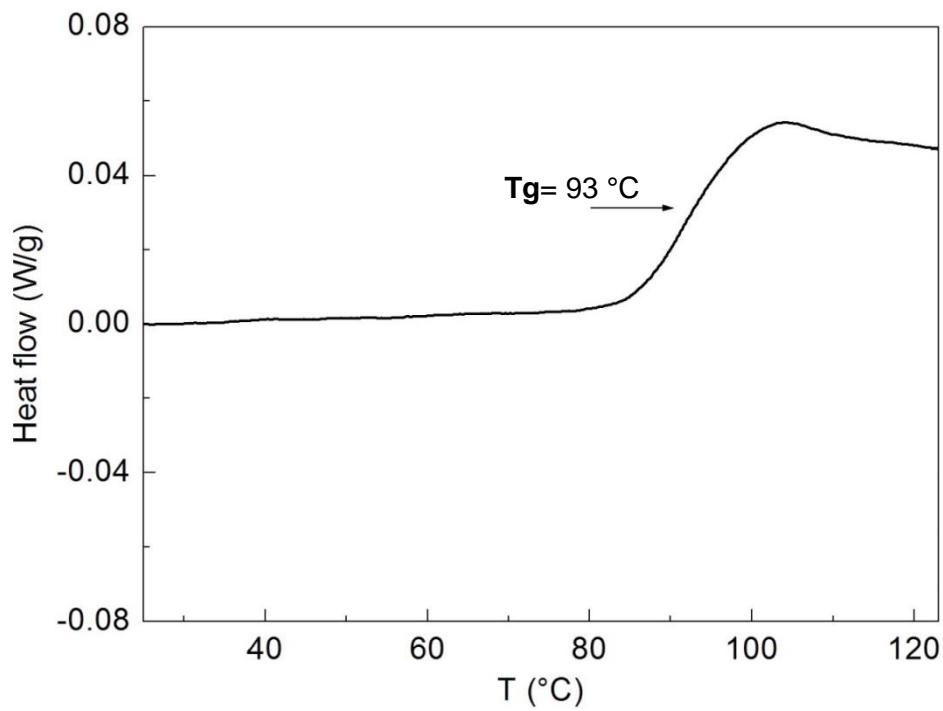
A. 8. Termograma DSC segundo calentamiento del copolímero C10A3 (muestra en polvo).



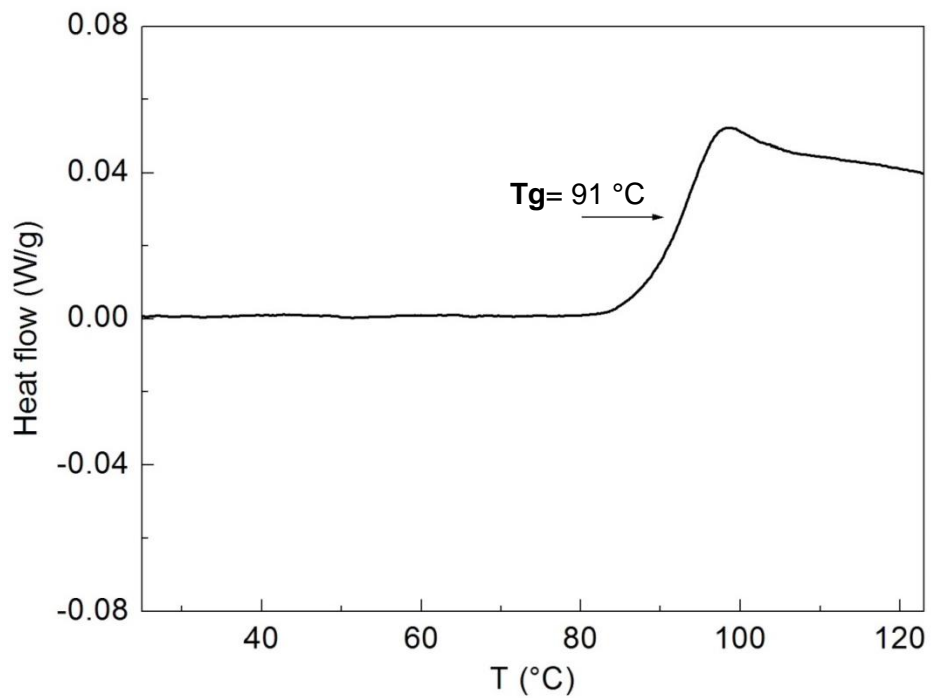
A. 9. Termograma DSC segundo calentamiento del copolímero C10A4 (muestra en polvo).



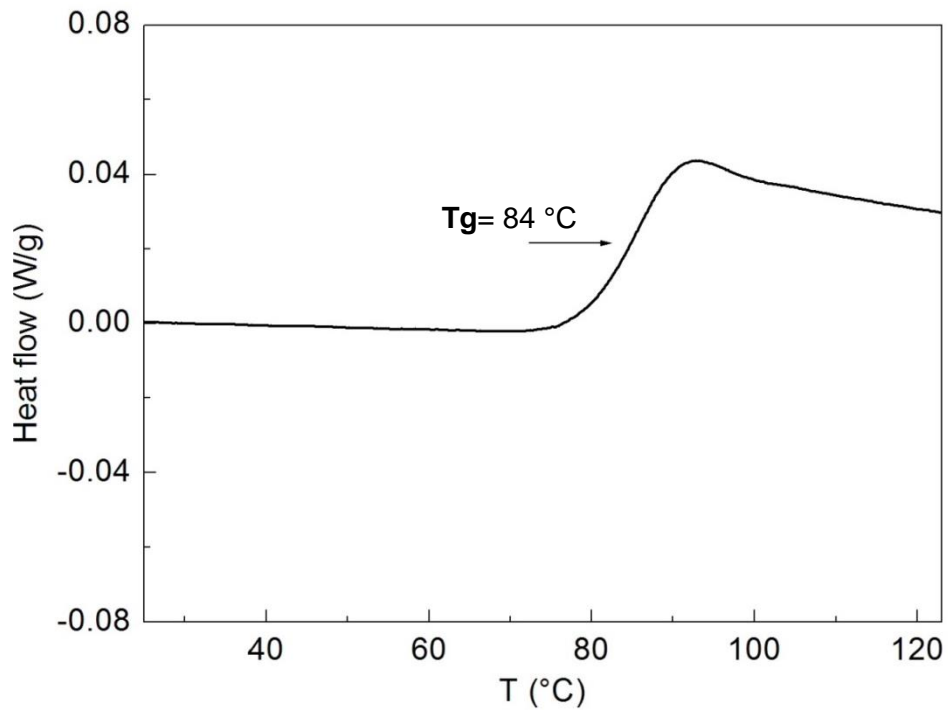
A. 10. Termograma DSC segundo calentamiento del copolímero C15A3 (muestra en polvo).



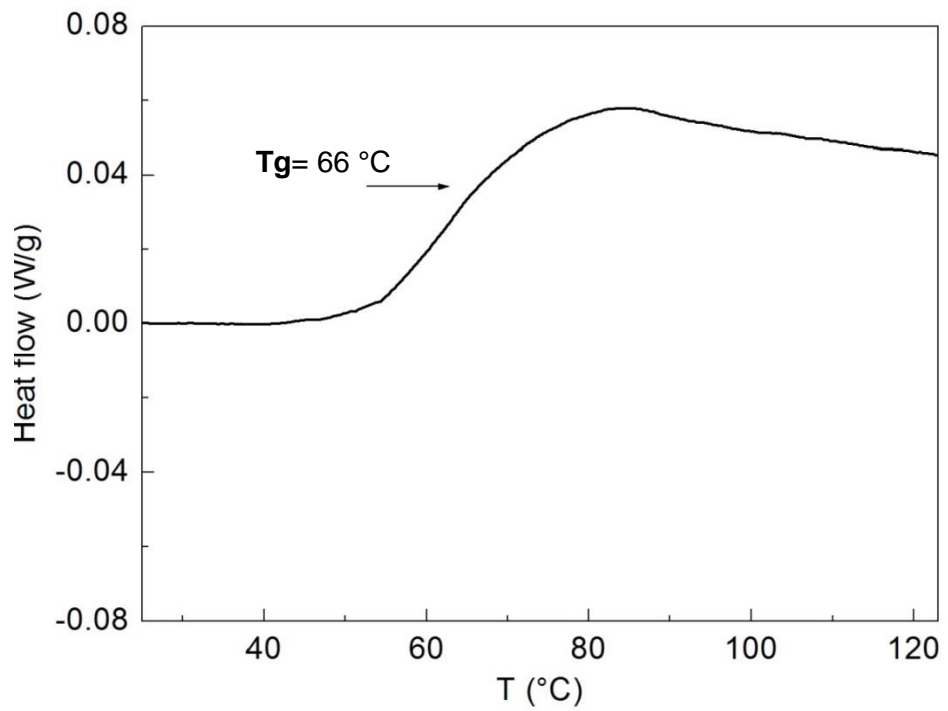
A. 11. Termograma DSC segundo calentamiento del copolímero C15A4 (muestra en polvo).



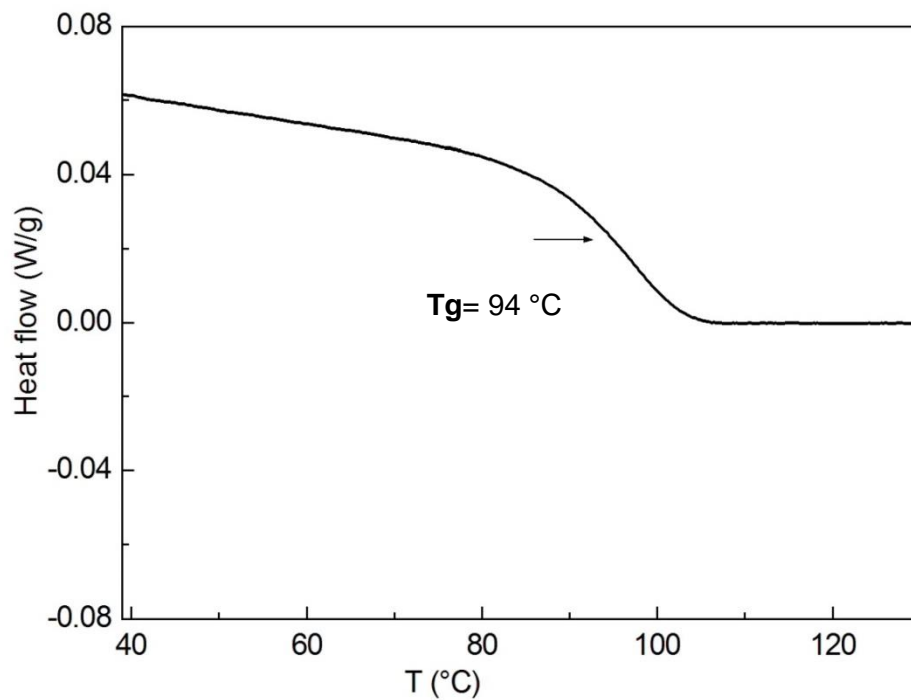
A. 12. Termograma DSC segundo calentamiento del copolímero C40A3 (muestra en polvo).



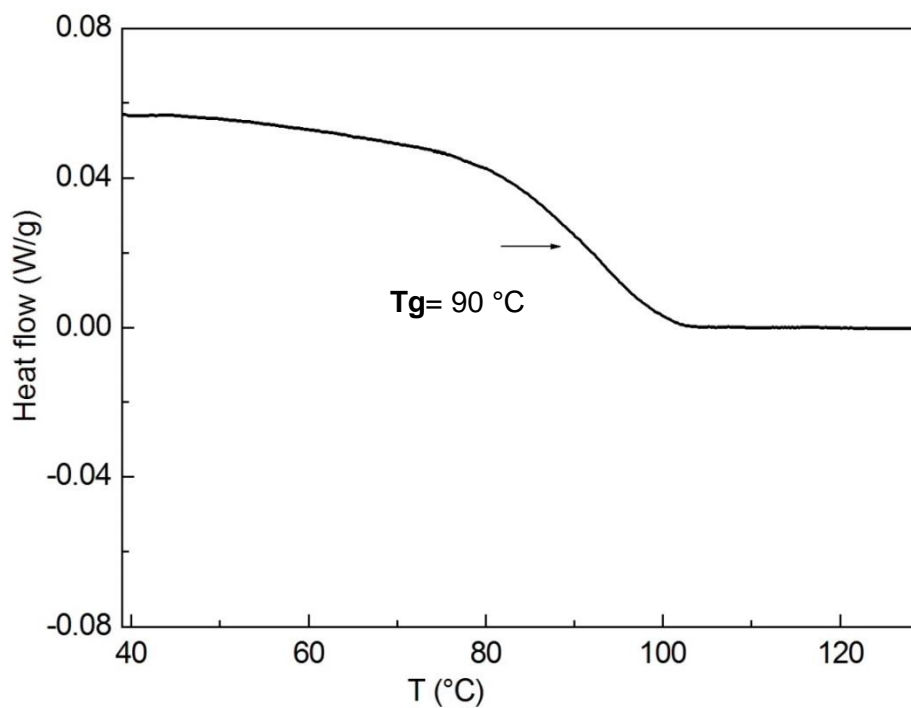
A. 13. Termograma segundo calentamiento DSC del copolímero C40A4 (muestra en polvo).



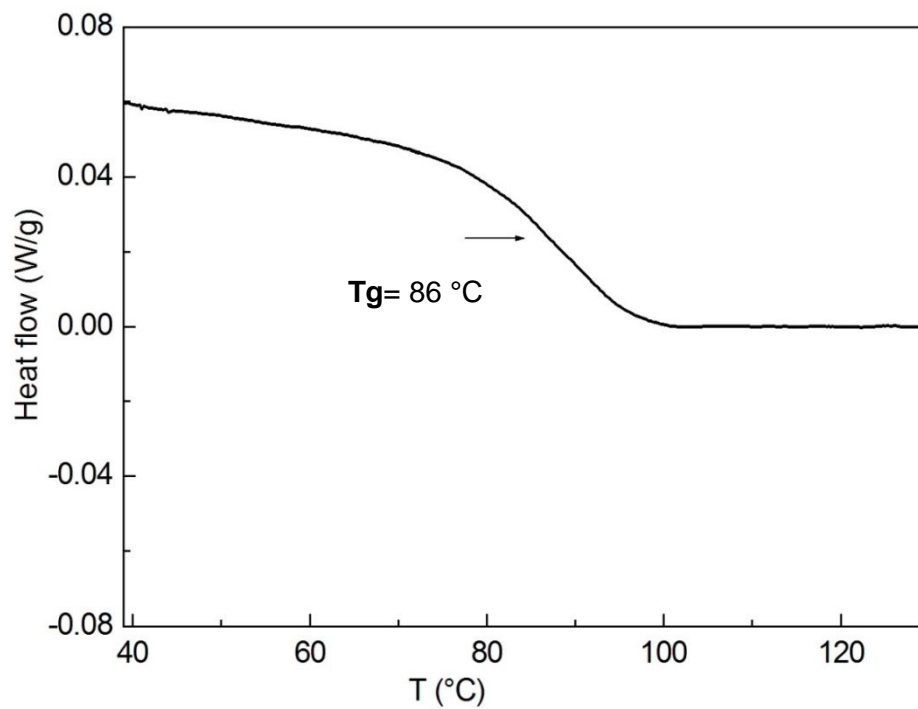
A. 14. Termograma segundo calentamiento DSC del copolímero C65A3 (muestra en polvo).



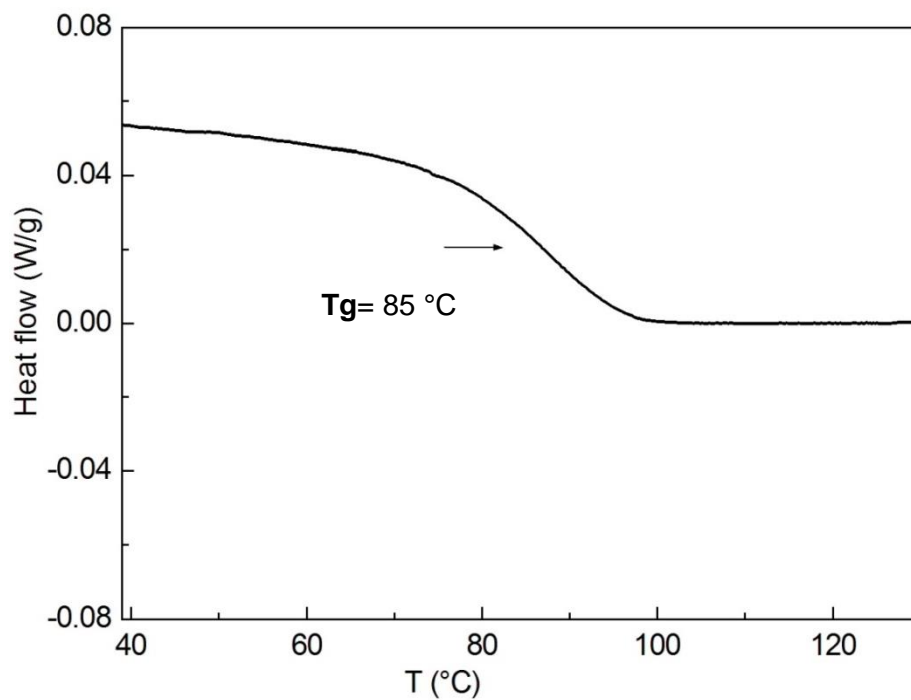
A. 15. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C10A3 (muestra en polvo).



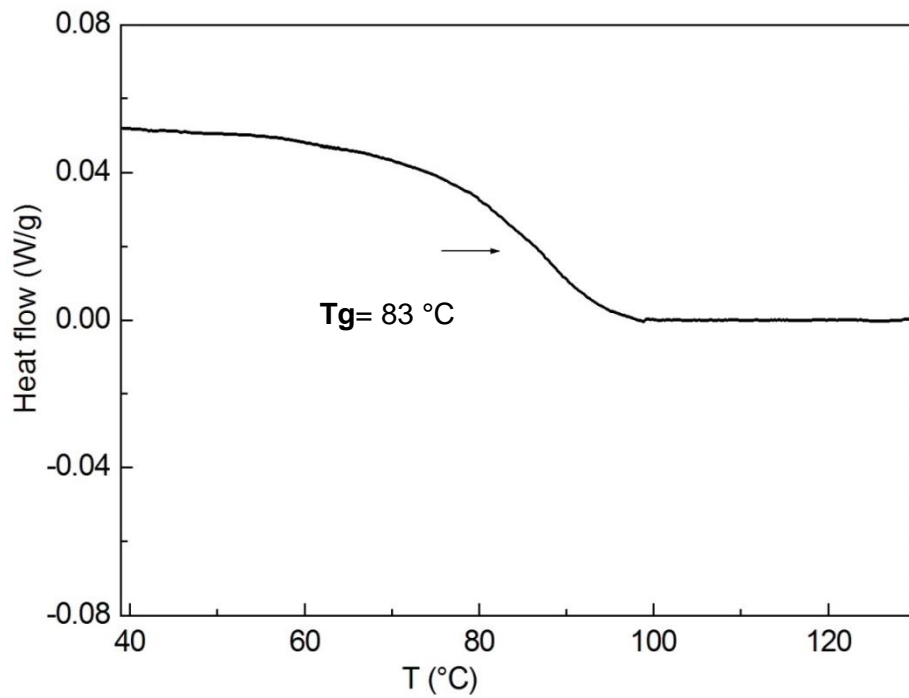
A. 16. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C10A4 (muestra en polvo).



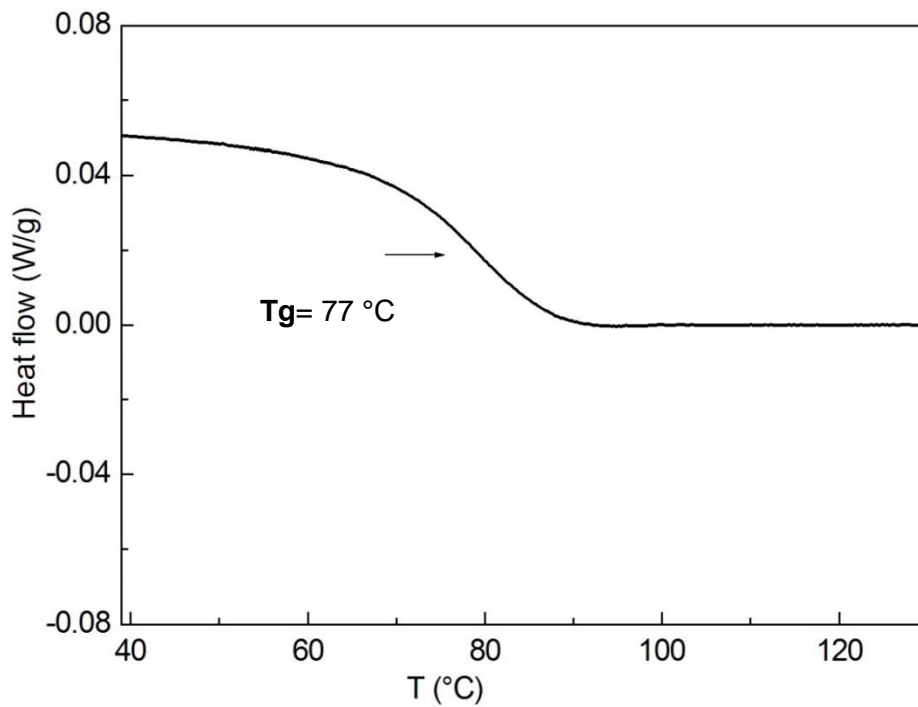
A. 17. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C15A3 (muestra en polvo).



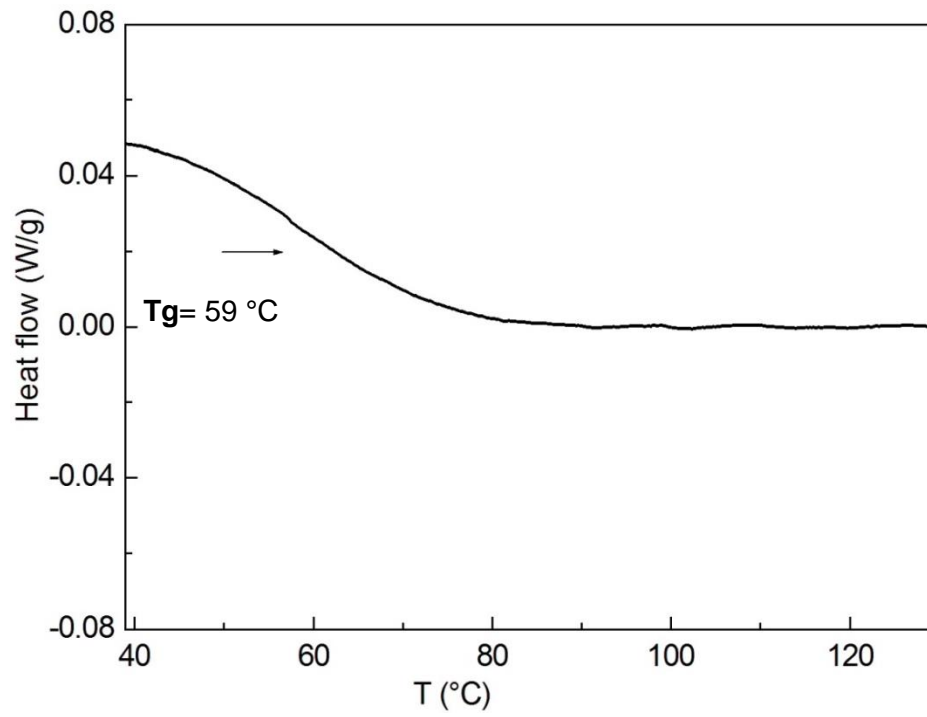
A. 18. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C15A4 (muestra en polvo).



A. 19. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C40A3 (muestra en polvo).



A. 20. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C40A4 (muestra en polvo).



A. 21. Termograma DSC enfriamiento del copolímero C65A3 (muestra en polvo).



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



Real Sociedad Española de Química



Seminario Temático
de Madrid

“I Seminario de Jóvenes Investigadores en Polímeros”

D. Daniel López García, Director del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
certifica que

D^a. NERY GABRIELA MARTHA AGUILAR

Ha participado en el “I Seminario de Jóvenes Investigadores en Polímeros”
celebrado el 25 de Octubre de 2016 en el Instituto de Ciencia y Tecnología de
Polímeros (ICTP-CSIC), con la ponencia “Poliestireno funcionalizado con ácido 4-
alilcarbonato benzoico”

Dado en Madrid a 25 de Octubre de 2016



ICTP

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Servicio de
Promoción y
Divulgación de la
Investigación

Director
Dr. Daniel López

