



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONÓMERO  
4-ALÍLCARBONATO FENOL Y SU COPOLIMERIZACIÓN EN MASA CON  
ESTIRENO”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA**

**IRMA NÚÑEZ MÉNDEZ**

**ASESOR DE TESIS**

**DRA. DELIA LÓPEZ VELÁZQUEZ**

**SEPTIEMBRE 2017**







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

En relacion al oficio de fecha 18 de Septiembre de 2017, signado por el Coordinador del Departamento de Fisico-Química de la Facultad de Ciencias Quimicas, me permito comunicar a Ud. el nombre de los Catedráticos que integran el Jurado de Examen Profesional de la Carrera de QUIMICO que sustentará:

**NUÑEZ MENDEZ IRMA**

**JURADO**

DRA. MARIA ANA PEREZ CRUZ  
DR. JORGE RAUL CERNA CORTEZ  
DR. MARIO GONZALEZ PEREA

Examen que se realizará el día 22 de Septiembre de 2017, a las 16:00 horas en el SALON DE USOS MULTIPLES.

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

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"

H. Puebla de Z. a 18 de Septiembre de dos mil diecisiete

  
**DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ**  
**DIRECTOR**

**80** AÑOS  
DE UNIVERSIDAD

Facultad  
de Ciencias  
Químicas

San Claudio No. 1, Edificio FCQ-9  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72540  
01 (222) 229 55 00 Ext. 7390 y 01 (222) 244 31 06

C.c.p. Archivo

Science is not only a discipline  
of reason but, also, one of romance  
and passion.

Stephen Hawking

## DEDICATORIA.

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante toda mi vida.

A mis padres Hilario Núñez Moral, por siempre estar ahí dispuesto a dar todo por tus hijos, gracias por tus ejemplos de perseverancia y constancia, gracias por ser un excelente padre y siempre darme palabras de aliento. Angela Méndez Fabian, por ser la mejor mamá de mundo, gracias por tu confianza, gracias por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.

A mis hermanos Vianey, Miguel Angel y Marcos Emmanuel (†), por ser mis mejores amigos, porque sin ustedes mi vida no sería tan divertida, gracias por todos los momentos compartidos, por todas las aventuras juntos, simplemente gracias por existir.

A mis familiares, por sus consejos, por todo lo que apoyaron cuando lo necesitaba.

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría dedicar este trabajo y agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunos están aquí conmigo y otros en el corazón. Sin importar en donde estén, quiero darles las gracias por formar parte de mi, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), por darme la oportunidad de obtener un grado más de estudios.

A la VIEP por el apoyo económico otorgado por el proyecto 00209 y proyecto 00320

Al PRODEP 20015-2016

A mi asesora Dra. Delia López Velázquez, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ella, por su ayuda y paciencia para la culminación de este trabajo y por sus invaluable conocimientos transmitidos que me ha transmitido.

A mis revisores de tesis Dra. María Ana Pérez Cruz, Dr. Mario González Perea y Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez, que con sus críticas y sugerencias enriquecieron este trabajo.

Al Dr. José Aurelio Márquez Ortiz, por sus grandes enseñanzas en Química Orgánica.

Al Lic. En Ciencias Químicas David Alejandro Flores Pérez por su aportación y compañía en este trabajo.

A la Maestra en Ciencias Químicas María Isabel Martínez de la Luz, por su apoyo incondicional.

A mi familia, amigos y compañeros







# ÍNDICE

Glosario.	iii
Índice de Esquemas.	iv
Índice de Tablas.	v
Índice de Figuras.	vi
Índice de Ecuaciones.	viii
Objetivo General.	1
Objetivos Particulares.	1
Justificación.	1

---

## Capítulo 1

### Introducción

1.1	Mecanismo de polimerización.	3
1.2	Copolímeros.	6
1.3	Técnicas de polimerización.	7
1.4	Peso Molecular.	8

---

## Capítulo 2

### Antecedentes

2.1	Estireno.	12
2.2	CFA.	16
2.3	Iniciadores	17
2.4	Policarbonatos	18

---

## Capítulo 3

### Parte Experimental

3.1	Síntesis del monómero 4ACPH.	21
3.1.1	Procedimiento monómero 4ACPH.	22
3.1.2	Purificación monómero 4ACPH.	22
3.2	Síntesis de copolímeros 4ACPH/S.	25
3.2.1	Reacción general del copolímero 4ACPH/S.	25
3.2.2	Mecanismo de reacción copolímero 4ACPH/S.	26
3.2.3	Condiciones de reacción (polimerización en masa).	28
3.2.4	Procedimiento polimerización en masa.	29
3.2.5	Condiciones de reacción (ensayo polimerización en solución).	30
3.2.6	Procedimiento polimerización en solución.	31
3.2.7	Procedimiento para determinación de viscosidad	32
3.3	Equipo usado en la síntesis del monómero 4ACPh.	34
3.3.1	Equipo usado en las polimerizaciones.	34

---

## Capítulo 4

### Resultados y Discusión

4.1	Caracterización monómero 4ACPH.	37
4.1.1	Caracterización por ft-ir del monómero 4ACPH.	39
4.1.2	Análisis RMN de $^1\text{H}$ del monómero 4ACPH.	40
4.1.3	Análisis RMN de $^{13}\text{C}$ del monómero 4ACPH.	42
4.2	Caracterización de los copolímeros en masa 4ACPH/S.	43
4.2.1	Caracterización por FT-IR del copolímero 4ACPH/S (50-50).	48
4.2.2	Análisis RMN de $^1\text{H}$ de 4ACPH/S (50-50 y 35-65).	49
4.3	Determinación de peso molecular por viscosimetría.	51
4.4	Caracterización por ft-ir del copolímero en solución 4acph/s-5	53

---

Conclusiones.	54
Bibliografía.	55

<b>V</b>	<b>Vibración</b>
<b>V<sub>as</sub></b>	<b>Vibración asimétrica</b>
<b>μL</b>	<b>Microlitros</b>
<b>4ACPh</b>	<b>4-Alilcarbonato fenol</b>
<b>AIBN</b>	<b>Azobisubutironitrilo</b>
<b>Ar</b>	<b>Argón</b>
<b>BPO</b>	<b>Peróxido de benzoílo</b>
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	<b>Cloroformo deuterado</b>
<b>CFA</b>	<b>Cloroformiato de alilo</b>
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>Diclorometano</b>
<b>EtOH</b>	<b>Etanol</b>
<b>GRS</b>	<b>Goma de estireno-butadieno</b>
<b>HQ</b>	<b>Hidroquinona</b>
<b>Hz</b>	<b>Hertz</b>
<b>IR</b>	<b>Infrarojo</b>
<b>mg</b>	<b>Miligramos</b>
<b>MHz</b>	<b>Megahertz</b>
<b>mL</b>	<b>Mililitros</b>
<b>η<sub>red</sub></b>	<b>Viscosidad reducida</b>
<b>ppm</b>	<b>Partes por millón</b>
<b>Rf</b>	<b>Relación de frentes</b>
<b>RMN</b>	<b>Resonancia magnética nuclear</b>
<b>S</b>	<b>Estireno</b>
<b>T-22</b>	<b>(1,1-Bis(tert-butilperóxido)ciclohexano)</b>
<b>THF</b>	<b>Tetrahidrofurano</b>
<b>X<sub>4ACPh</sub></b>	<b>Fracción molar 4ACPh</b>
<b>X<sub>Estireno</sub></b>	<b>Fracción molar estireno</b>

# ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.1</b>	<b>Tipos de copolímeros.</b>	<b>7</b>
<b>Esquema 3.1</b>	<b>Síntesis de monómero 4-ACPH</b>	<b>21</b>
<b>Esquema 3.2</b>	<b>Mecanismo de reacción del monómero 4-ACPH.</b>	<b>21</b>
<b>Esquema 3.3</b>	<b>Reacción general del copolímero 4-ACPH/S.</b>	<b>27</b>
<b>Esquema 3.4</b>	<b>Mecanismo de reacción del copolímero 4-ACPH/S.</b>	<b>28</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b>	<b>Propiedades de estireno.</b>	<b>15</b>
<b>Tabla 3.1</b>	<b>Reactivos para la síntesis del monómero 4ACPH.</b>	<b>22</b>
<b>Tabla 3.2</b>	<b>Condiciones de reacción en la síntesis de copolímero 4ACPH/S con T-22.</b>	<b>28</b>
<b>Tabla 3.3</b>	<b>Composición de cada síntesis en % y fracción molar con T-22.</b>	<b>28</b>
<b>Tabla 3.4</b>	<b>Condiciones de reacción en la síntesis de copolímero 4ACPH/S con BPO.</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 3.5</b>	<b>Composición de cada síntesis en % y fracción molar con BPO.</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 3.6</b>	<b>Solubilidad del monómero 4ACPH.</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 3.7</b>	<b>Tabla de rendimiento teórico y experimental de 4ACPH.</b>	<b>38</b>
<b>Tabla 4.1</b>	<b>Asignación de las señales del espectro RMN de <math>^1\text{H}</math> 4ACPH.</b>	<b>41</b>
<b>Tabla 4.2</b>	<b>Asignación de las señales del RMN de <math>^{13}\text{C}</math> de 4ACPH.</b>	<b>42</b>
<b>Tabla 4.3</b>	<b>Rendimientos de las copolimerizaciones en masa.</b>	<b>46</b>
<b>Tabla 4.4</b>	<b>Solubilidad 4ACPH/S-1.</b>	<b>47</b>
<b>Tabla 4.5</b>	<b>Solubilidad 4ACPH/S-2.</b>	<b>47</b>
<b>Tabla 4.6</b>	<b>Solubilidad 4ACPH/S-3.</b>	<b>47</b>
<b>Tabla 4.7</b>	<b>Solubilidad 4ACPH/S-4.</b>	<b>47</b>
<b>Tabla 4.8</b>	<b>Diferentes viscosidades.</b>	<b>52</b>
<b>Tabla 4.9</b>	<b>Viscosidad Intrínseca y pesos moleculares promedio.</b>	<b>52</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	<b>Formación de radicales libres.</b>	<b>3</b>
<b>Figura 1.2</b>	<b>Formación de radicales libres mediante descomposición térmica.</b>	<b>4</b>
<b>Figura 1.3</b>	<b>Crecimiento de la cadena de polímero.</b>	<b>4</b>
<b>Figura 1.4</b>	<b>Arreglo de unidades monoméricas.</b>	<b>5</b>
<b>Figura 1.5</b>	<b>Terminación de macromoléculas cabeza-cabeza.</b>	<b>5</b>
<b>Figura 1.6</b>	<b>Terminación de macromoléculas por desproporción.</b>	<b>5</b>
<b>Figura 2.1</b>	<b>Formación de radicales benzoílo.</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2.2</b>	<b>Trigonox – 22.</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2.3</b>	<b>Formación de radicales libres de un iniciador bifuncional.</b>	<b>17</b>
<b>Figura 2.4</b>	<b>Estructura general de los policarbonatos.</b>	<b>18</b>
<b>Figura 3.1</b>	<b>Elución de placas cromatográficas.</b>	<b>23</b>
<b>Figura 3.2</b>	<b>Determinación de los Rf.</b>	<b>23</b>
<b>Figura 3.3</b>	<b>Columna de purificación.</b>	<b>23</b>
<b>Figura 3.4</b>	<b>Precipitado de monómero 4ACPh.</b>	<b>24</b>
<b>Figura 3.5</b>	<b>Monómero 4ACPh puro.</b>	<b>24</b>
<b>Figura 3.6</b>	<b>Terminación por transferencia de cadena.</b>	<b>27</b>
<b>Figura 3.7</b>	<b>Terminación por combinación.</b>	<b>27</b>
<b>Figura 3.8</b>	<b>Terminación por desproporción.</b>	<b>27</b>
<b>Figura 3.9</b>	<b>Sistema de polimerización en masa.</b>	<b>29</b>
<b>Figura 3.10</b>	<b>Sistema de polimerización en solución.</b>	<b>31</b>
<b>Figura 3.11</b>	<b>Viscosímetro Capilar Ubbelohde</b>	<b>32</b>
<b>Figura 4.1</b>	<b>Espectro de IR del monómero 4ACPh.</b>	<b>39</b>
<b>Figura 4.2</b>	<b>Espectro de RMN <sup>1</sup>H del monómero 4ACPh.</b>	<b>40</b>
<b>Figura 4.3</b>	<b>Espectro de RMN <sup>13</sup>C del monómero 4ACPh.</b>	<b>42</b>
<b>Figura 4.4</b>	<b>Crudo 4ACPh/S – 1.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.5</b>	<b>Crudo 4ACPh/S – 2.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.6</b>	<b>Textura elástica 4ACPh/S – 1.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.7</b>	<b>Textura elástica 4ACPh/S – 2.</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.8</b>	<b>Copolímero 4ACPh/S – 1 filtrado.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 4.9</b>	<b>Copolímero 4ACPh/S – 1 filtrado.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 4.10</b>	<b>Copolímero 4ACPh/S – 1 puro.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 4.11</b>	<b>Copolímero 4ACPh/S – 2 puro.</b>	<b>44</b>
<b>Figura 4.12</b>	<b>Película de copolímero 4ACPh/S – 1.</b>	<b>45</b>
<b>Figura 4.13</b>	<b>Película de copolímero 4ACPh/S – 2.</b>	<b>45</b>

<b>Figura 4.14 Película de copolímero 4ACPh/S – 3.</b>	<b>45</b>
<b>Figura 4.15 Película de copolímero 4ACPh/S – 4.</b>	<b>45</b>
<b>Figura 4.16 Espectro FT-IR de los copolímeros en masa.</b>	<b>48</b>
<b>Figura 4.17 Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 4ACPh/S (50-50) en CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 4.18 Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 4ACPh/S (35-65) en CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 4.19 Gráfico de <math>\eta_{red}</math> &amp; c,g/dL 4-ACPh/S (50-50)</b>	<b>51</b>
<b>Figura 4.20 Gráfico de <math>\eta_{red}</math> &amp; c,g/dL 4-ACPh/S (35-65)</b>	<b>52</b>
<b>Figura 4.21 Espectro de IR del copolímero en solución 4ACPh/S-5</b>	<b>53</b>



# ÍNDICE DE ECUACIONES

<b>Ec. 1.1</b>	<b>Peso molecular promedio.</b>	<b>9</b>
<b>Ec. 1.2</b>	<b>Viscosidad relativa.</b>	<b>9</b>
<b>Ec. 1.3</b>	<b>Viscosidad específica.</b>	<b>10</b>
<b>Ec. 1.4</b>	<b>Ecuación de Huggins.</b>	<b>10</b>
<b>Ec. 1.5</b>	<b>Viscosidad Intrínseca.</b>	<b>10</b>

## **OBJETIVO GENERAL**

- \* Estudiar la polimerización del sistema de monómeros 4-alilcarbonato fenol / Estireno.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

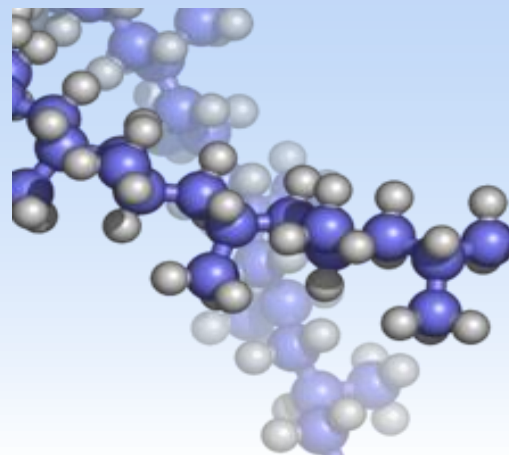
- \* Sintetizar y caracterizar el monómero 4-alilcarbonato fenol.
- \* Sintetizar copolímeros de 4-alilcarbonato fenol / Estireno.
- \* Purificar los copolímeros de 4-alilcarbonato fenol / Estireno.
- \* Caracterizar mediante diferentes técnicas los productos obtenidos.

## **JUSTIFICACIÓN.**

Hoy en día los plásticos continúan siendo un gran atractivo comercial, lo que hace que su desarrollo tecnológico e investigación básica aún sean de gran importancia. Por lo tanto, en este trabajo se hacen varias pruebas de polimerización del 4ACPh con Estireno. Para investigar su polimerización y preparar nuevos copolímeros funcionalizados (4ACPh/S).

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN



**E**n este capítulo se considera el mecanismo mediante el cual se unen los monómeros para formar polímeros. El término de polímero se le da a todo aquel compuesto o material, ya sea natural o sintético, formado por moléculas de relativo bajo peso molecular conocido como monómero, capaz de unirse entre sí a través de una reacción química llamada polimerización.

El desarrollo tecnológico en materiales poliméricos ha dado como resultado una gran variabilidad en sus aplicaciones y se han empleado con diferentes propósitos, desde la industria textil hasta la industria espacial.

Varios han sido los autores que han propuesto alguna clasificación para los polímeros. En 1929 Carothers utilizó las diferencias en la síntesis y la estructura del polímero para diferenciarlos entre polímeros de condensación y polímeros de adición (Fred W. Billmeyer, Jr., 2004). Flory en 1959 basó su clasificación en la forma en la cual crece el polímero, diferenciándolos en polímeros por pasos y polímeros en cadena (Paul C. & Michael M., 1996).

Los polímeros siempre han tenido aplicaciones en la vida diaria, gracias a las diferentes propiedades que poseen cada uno de ellos (Raymond B. Seymour, 2002). Los polímeros tienen aplicaciones muy variadas, por ejemplo, en la industria automotriz, en el calzado, accesorios deportivos, instrumentos musicales, en la fabricación de juguetes, electrodomésticos, en medicina, etc. Otra aplicación muy importante que tienen es: la elaboración de biomateriales.

Para formar los polímeros, moléculas denominadas monómeras, se unen covalentemente y las reacciones a través de las cuales se obtienen estos polímeros se llaman reacciones de polimerización. Cuando se parte de un solo tipo de monómero se habla de homopolimerización y se forma un homopolímero, cuando dos o más monómeros diferentes reaccionan se habla de copolimerización y se forma un copolímero. Las reacciones de polimerización suelen dividirse en dos grandes grupos: reacciones de poliadición y reacciones de policondensación y los polímeros obtenidos por cada una de estas vías se conocen como polímeros de adición y polímeros de condensación (Fred W. Billmeyer, Jr., 2004).

### 1.1 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN.

La polimerización por radicales libres implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero y se lleva a cabo mediante tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación (Carl S. Marvel, 1962).

#### a) Iniciación

Esta fase involucra la creación del centro activo del radical libre y normalmente tiene lugar en dos pasos. El primero es la formación de radicales libres a partir del iniciador y el segundo es la adición de uno de estos radicales libres a una molécula de monómero (figura 1.1).

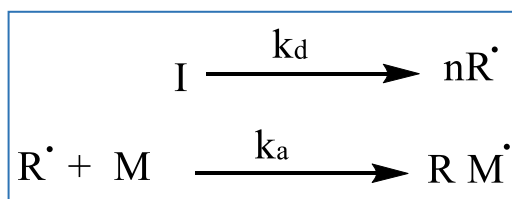
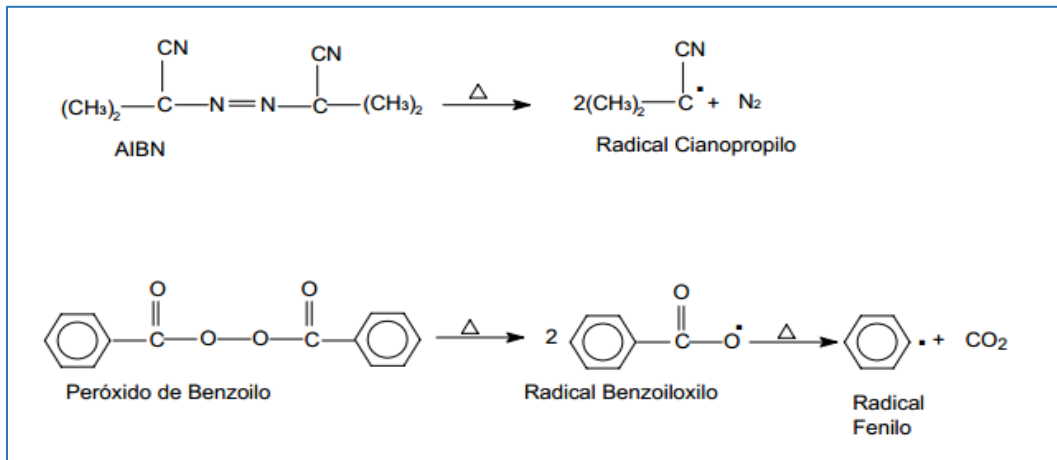


Figura 1.1 Formación de Radicales libres.

Donde I representa el iniciador, R· al radical libre formado en la descomposición del primero, M el monómero,  $k_d$  y  $k_a$  las constantes de descomposición del iniciador y de iniciación respectivamente.

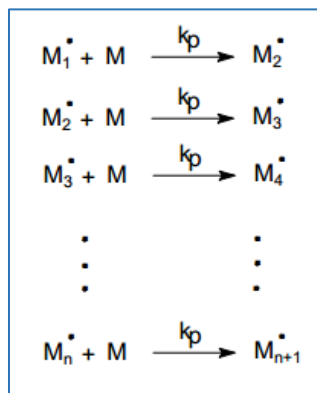
Los radicales se pueden generar mediante la descomposición térmica o fotoquímica de sustancias como el peróxido de benzoílo (PBO) o del azobisisobutironitrilo (AIBN) tal como se muestra a continuación (Norman L. Allinger, 1984).



**Figura 1.2** Formación de Radicales mediante descomposición térmica.

### b) Propagación

En esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero radical formado en la etapa de la iniciación y la cadena va creciendo tal como se indica:



**Figura 1.3** Crecimiento de la cadena de polímero.

siendo  $k_p$  la constante de propagación.

El tiempo requerido típicamente para cada adición de monómero es del orden de un milisegundo, así miles de adiciones pueden tener lugar durante un segundo.

Si se examina atentamente la estructura de un polímero generado por un monómero vinílico, como los aquí descritos, se pueden evidenciar varias posibilidades de arreglos configuracionales. Estos arreglos son la consecuencia de que las unidades monoméricas pueden incorporarse a la cadena mediante uniones cabeza-cola o formando uniones cabeza-cabeza y cola-cola tal como se muestra a continuación:

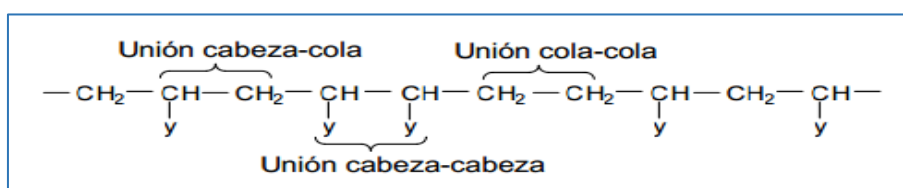


Figura 1.4 Arreglo de unidades monoméricas.

Es de notar que la mayoría de las polimerizaciones incorporan al monómero con una orientación cabeza-cola, debido a aspectos estéricos y electrónicos.

### c) Terminación

En esta etapa se termina el crecimiento de la cadena del polímero. Los dos mecanismos más comunes de la terminación implican la reacción bimolecular de las cadenas crecientes del polímero.

En este tipo de terminación las macromoléculas se unen cabeza a cabeza (figura 1.5)

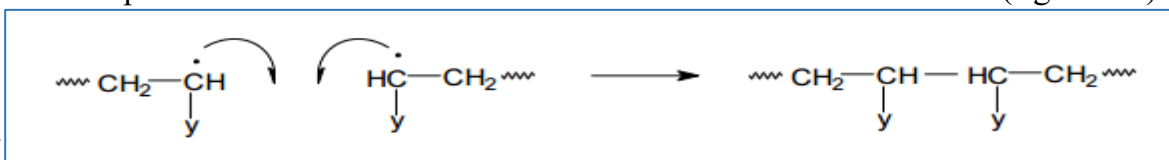


Figura 1.5 Terminación de macromoléculas cabeza-cabeza.

Alternativamente un átomo de hidrógeno puede ser abstraído de una cadena creciente por otra en una reacción conocida como terminación por desproporción (figura 1.6)



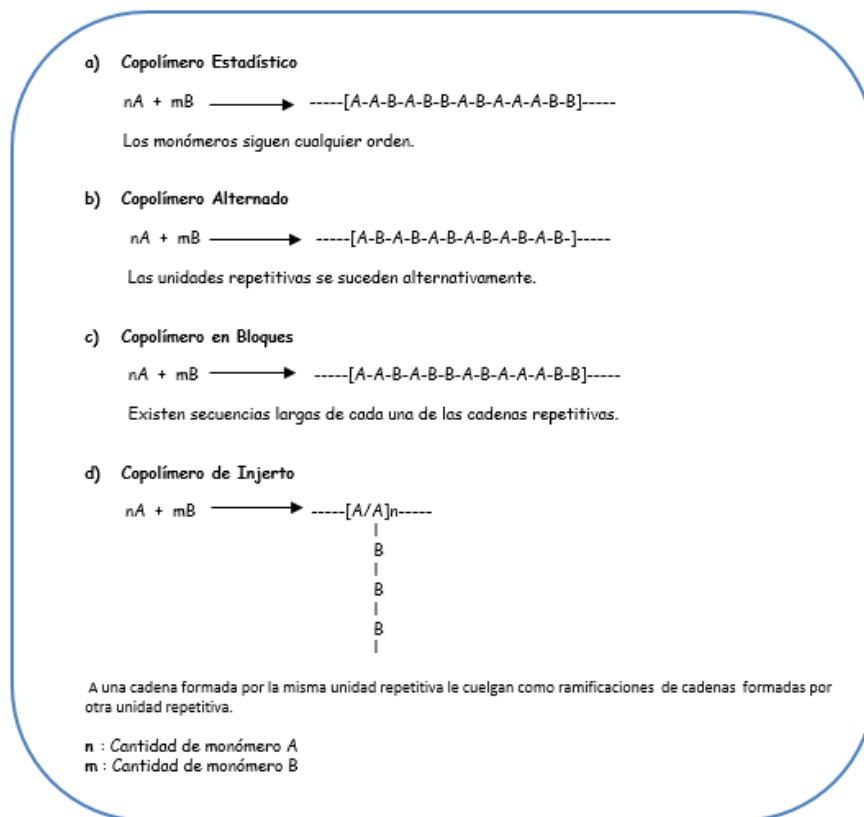
Figura 1.6 Terminación de una macromolécula por desproporción.

Así se forman dos tipos de moléculas, una con un extremo saturado y la otra con un extremo insaturado; en este caso las cadenas tienen moléculas con fragmentos iniciadores solamente en un extremo, mientras la combinación da como resultado moléculas con fragmentos iniciadores en ambos extremos.

En general ocurren ambos tipos de reacciones de terminación, pero en diferentes magnitudes, dependiendo del monómero y de las condiciones de polimerización. (Carl S. Marvel, 1962).

## 1.2 COPOLÍMEROS.

Cuando en un proceso de polimerización se utilizan dos o más monómeros químicamente diferentes el polímero resultante se denomina copolímero. Comúnmente se emplean tan solo dos, o como máximo tres monómeros diferentes. Según la secuencia de encadenamiento de los monómeros en la cadena, los copolímeros se clasifican de la siguiente manera: Copolímero en bloque, Copolímero estadístico, Copolímero alternado, Copolímero en estrella, Copolímero de injerto (Esquema 1.1). Por ejemplo, el **HIPS** (High Impact Polystyrene), es un copolímero de injerto, de estireno-butadieno y polibutadieno, el poliestireno le confiere resistencia al material, en tanto que las cadenas del elastómero polibutadieno le otorgan la elasticidad suficiente como para lograr que sea menos quebradizo (Raymond B. Seymour, 2002). Por medio de la copolimerización se pueden obtener materiales con propiedades que difieren de las que tendrían ambos homopolímeros por separado (Maribel & Antonio, 2012).



Esquema 1.1 Tipos de Copolímeros

### 1.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN.

Para formar un copolímero existen diferentes técnicas de polimerización. Algunas de estas pueden ser: polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y polimerización interfacial. La polimerización en masa es quizás el método más obvio de síntesis de polímeros, es altamente practicada en la fabricación de los polímeros de condensación, en los que las reacciones son ligeramente exotérmicas y la mayor parte de la reacción tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla es todavía bastante baja para permitir con facilidad la mezcla, la transferencia de calor y la eliminación de burbujas. El control de tales polimerizaciones es relativamente fácil (Fred W. Billmeyer, Jr., 2004).



La polimerización en masa de los monómeros vinílicos es más difícil, pues las reacciones son altamente exotérmicas, y con los iniciadores usuales que se descomponen térmicamente, proceden a una velocidad que dependen fuertemente de la temperatura (Fred W. Billmeyer, Jr., 2004).

Los factores que influyen el curso de los procesos de copolimerización son muchos y más complejos que los que influyen en una homopolimerización. Esto fue descubierto en la década de los 30 por Staudinger que notó que cuando dos monómeros copolimerizan, la tendencia de cada uno a entrar en la cadena puede diferir marcadamente. Este fenómeno es conocido como tendencia a la composición y ha sido atribuida a la diferencia de reactividades de los monómeros en la mezcla, lo que quiere decir que el monómero más reactivo se incorpora al polímero en mayor proporción. Sin embargo, la incorporación de los monómeros en la cadena, no sólo depende de la reactividad relativa de cada uno, sino también, de su concentración en la mezcla de reacción, por lo que el monómero que, se encuentre en una concentración más alta, tendrá una mayor oportunidad de incorporación. En virtud de todo lo anterior, es claro que la composición resultante de un copolímero formado por dos monómeros A y B, dependerá tanto de la reactividad relativa de cada uno de ellos, como de su proporción en la mezcla de reacción (Carl S. Marvel, 1962).

#### **1.4 PESO MOLECULAR**

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable. Así, en la mayoría de los casos, es únicamente para un determinado intervalo de pesos moleculares, donde una dada propiedad de un polímero será óptima para una aplicación particular. Por todo ello el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización. Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está

constituida por una mezcla de polímeros homogéneos, pero con distinta longitud de cadena y, en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos (Paul C. Painter, 1996).

Existen varios métodos para la determinación experimental del peso molecular promedio (William D. Callister, Jr., 2007).

### **Peso molecular promedio viscoso, $M_{v_{promedio}}$**

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero y se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros.

El  $M_{v_{promedio}}$  se define como:

$$M_{v_{promedio}} = [\sum W_i M_i^\alpha]^{1/\alpha} = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{(\alpha-1)}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad \text{Ec. 1.1}$$

En el caso de disoluciones, se mide la viscosidad por comparación de la viscosidad de la disolución con la del disolvente puro. Los parámetros resultantes son viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) y la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ), definidas en la Ecuación 1.2 y la Ecuación 1.3, respectivamente.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ec. 1.2}$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde  $\eta$  y  $\eta_0$  son, respectivamente, las viscosidades de la disolución y del disolvente puro,  $t$  es el tiempo de paso de la disolución por un capilar y  $t_0$  el tiempo de paso del disolvente puro por el mismo capilar.

Realizando el procedimiento experimental, la  $[\eta]$  se puede determinar haciendo un gráfico donde se extrapolan las viscosidades de una serie de soluciones de polímero a dilución infinita empleando la ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde:

$C$  = concentración (g/dL)

$[\eta]$  = viscosidad intrínseca.

En la práctica la  $[\eta]$  se relaciona con  $Mv_{\text{promedio}}$  mediante una relación empírica conocida como la relación de Mark-Howink-Sakurada (Fred W. Billmeyer, Jr., 2004).

$$[\eta] = KMv_{\text{promedio}}^{\alpha} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde  $K$  y  $\alpha$  son constantes que dependen del sistema polímero-solvente-temperatura.

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES



**E**n los últimos años la gama de policarbonatos comerciales se ha incrementado considerablemente. Las diferencias entre estos diversos tipos se deben principalmente a diferencias en el peso molecular, presencia de un segundo componente polihidroxílico y a distintos aditivos. El policarbonato representa un material, que por una parte es sumamente resistente a los golpes y de una elasticidad tenaz y por otra su elevado módulo de elasticidad permite la fabricación de objetos moldeados muy rígidos. Lo que caracteriza principalmente al policarbonato, colocado delante de otros termoplásticos, es la sorprendente escasa alteración de sus propiedades al discurrir en forma casi lineal a lo largo de todo intervalo de temperatura aprovechable, así como su comportamiento al exponerlo a tensiones por presión o tracción.

## 2.1 ESTIRENO

El descubrimiento del monómero de estireno es atribuido a Newman allá por el año 1786. Newman fue capaz de obtener el monómero a partir de la destilación del ámbar, resina procedente de una familia de árboles de origen californiano. Inicialmente la resina de dichos árboles era ampliamente utilizada en cosmética y medicina, debido principalmente al olor que desprendía, el cual tenía cierto aroma a vainilla.

No fue hasta el año 1839 cuando Edgard Simon, farmacéutico **berlinés**, realizó el primer intento para polimerizar el poliestireno, sin llegar a un buen fin. Se siguió intentando haciendo uso de nuevas rutas, **pero no se obtuvo el éxito hasta que no se dispuso del craqueo del etilbenceno** (Klaus W. & Hans-Jürgen Arpe, 1981).

Con este nuevo proceso fue posible la obtención del monómero en grandes cantidades a un coste aceptable. Dos empresas líderes del sector en aquel momento fueron las impulsoras del desarrollo comercial del poliestireno, no obteniendo el mismo resultado. En 1925 la Naugatuck Chemical Company, empresa norteamericana, no consiguió desarrollar comercialmente el poliestireno; en cambio sobre las mismas fechas y cruzando el Atlántico, y más concretamente en Alemania, la I.G. Farbenindustrie consiguió con éxito la comercialización del poliestireno. Posteriormente la Dow Chemical Company entre 1930 y 1938 consiguió optimizar el proceso a través del craqueo del etilbenceno con la adición de los inhibidores necesarios para el proceso industrial. Estos fueron años previos a la Segunda Guerra Mundial donde las necesidades de abastecimiento se incrementaron. Es durante este periodo donde Dow Chemical Company junto con otras compañías, Koppers, Monsanto y Carbide and Carbon, produjeron grandes cantidades de estireno utilizado en un 95 % en la fabricación de GRS (Government Rubber Styrene), material estratégico en el conflicto armado del momento (Francisco J. Parres García, 2005).

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

El estireno tiene una gran tendencia a reaccionar consigo mismo y polimerizar, incluso a temperatura ambiente, cuando se somete a radiaciones luminosas o entra en contacto con el oxígeno del aire. El almacenaje del monómero deberá hacerse siempre con la adición previa de inhibidores, que se eliminan antes de la polimerización mediante su destilación o su extracción

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

Todos los productos oxidantes reaccionan de forma violenta con el estireno. El ácido sulfúrico concentrado le ataca, con formación de ácidos xilensulfónicos. El estireno disuelve a ciertos cauchos o materias plásticas. Es un compuesto con un poder reactivo elevado, polimerizándose fácilmente a temperatura ordinaria con formación de poliestireno. El estireno es uno de los monómeros más importantes que produce la industria petroquímica actual, es así mismo el nombre común del más simple e importante producto de la serie de monómeros bencénicos insaturados. Actualmente una gran parte de benceno se destina a la fabricación de estireno.

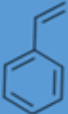
## Aplicaciones

Todas las aplicaciones del Estireno se basan en su polimerización sólo o en compañía de otros monómeros.

- **PS:** polímero lineal transparente, se usa para embalaje, sobre todo en el sector de la alimentación, mobiliario, componentes ópticos y aislante en componente eléctricos y electrónicos.
- **EPS:** poliestireno expandido o espumado, es un material excelente como aislante térmico en construcción, mobiliario, embalaje e incluso en la industria del automóvil.
- **HIPS:** poliestireno de alto impacto, se forma por adición de cauchos al estireno antes de la polimerización. Se usa en electrodomésticos, embalaje, vasos, etc.
- **SAN:** copolímeros estireno-acrilonitrilo, se usa en aplicaciones industriales por su alta transparencia, como electrónica, electrodomésticos, etc.
- **ABS:** mezclas de copolímeros acrilonitrilo-estireno con caucho butadieno-acrilonitrilo, para la fabricación de tuberías, juguetes, maletas, teléfonos, muebles, etc.
- **SBR:** caucho estireno-butadieno, en neumáticos, aislamiento de cables, calzado, bandas de rodamiento, etc.
- **SBS, SIS:** elastómeros termoplásticos, en preparaciones de emulsiones para pinturas al agua y en recubrimientos y aditivos para hormigones y cementos
- **SB Látex:** copolímeros estireno-butadieno como emulsión acuosa. Se usa en papel y recubrimientos textiles.
- **Resinas UPE:** resinas de poliéster insaturadas. Se obtienen por la combinación de un anhídrido, un glicol y estireno.
- **MBS:** polímero de metilmetacrilato, butadieno y estireno. Se utiliza como modificador del impacto para resinas de PVC
- **SMA:** polímero de estireno y anhídrido maleico de bajo peso molecular. Se usa en la producción de recubrimientos.

En la tabla 2.1 se muestran las propiedades más importantes del estireno

**Tabla 2.1** Propiedades del Estireno.

	
Fórmula Molecular	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
Peso Molecular	104.15 g/mol
Densidad	0.909 g/ml
Punto de Fusión	-30 °C
Punto de Ebullición	145 °C
Apariencia	Líquido incoloro y oleaginoso



## 2.2 CFA

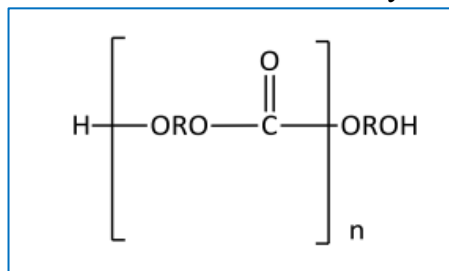
El cloroformiato de alilo reacciona con monoalcoholes y polialcoholes como monoetilenglicol, propilenglicol, alcohol alílico, o un diol (L. Oliver & Stanley, 1972).

El cloroformiato de alilo reacciona con polialcoholes en presencia de una variedad de catalizadores básicos como son; aminas, hidróxidos metálicos, etc. De estas bases los hidróxidos alcalinos son los más baratos, con buena reactividad y fácil de eliminar, la desventaja de su uso, es la insolubilidad en medios orgánicos, en cambio las aminas son solubles en la mayoría de sustancias orgánicas y tienen diferente reactividad (aminas 3°, 2°, 1°) sin embargo, son considerablemente más caras y su proceso de eliminación es más laborioso (Flores Ahuactzin, 2005).



## 2.4 POLICARBONATOS

Policarbonatos es el nombre que se le da a una serie de compuestos macromoleculares en cuya cadena se encuentran fracciones de carbonato y tienen por fórmula general.



**Figura 2.4** Estructura general de los policarbonatos

Los policarbonatos se caracterizan por presentar propiedades importantes como: dureza, rigidez, resistencia a la abrasión, elevada resistencia al impacto, resistencia a elevadas temperaturas, índice de refracción (igual al del vidrio “crown”) y transparencia.

El comportamiento químico de policarbonatos frente a los agentes químicos es diverso. Así, por ejemplo, presenta una buena estabilidad frente a los ácidos minerales y muchos ácidos orgánicos a altas concentraciones (Eduardo Primo Yúfera, 1995).

Los policarbonatos pueden ser obtenidos mediante diferentes métodos de polimerización, sin embargo, solo hay dos que son los más usuales en la producción comercial.

- Polimerización por condensación
  - o Schotten – Baumann (Jie Jack Li, 2003).
  - o Transesterificación
- Polimerización vía radicales libres

En la polimerización por condensación se sigue un mecanismo por etapas, donde los monómeros reaccionan químicamente entre sí o con las cadenas en crecimiento de cualquier tamaño (dímero, trímeros, tetrámeros, etc.). En las reacciones de polimerización de condensación se producen moléculas pequeñas como subproducto, por ejemplo, agua, monóxido de carbono o ácido clorhídrico, entre otros. Esto hace

que las unidades repetitivas del polímero no posean el mismo número de átomos que los monómeros.

La polimerización por radicales libres es una reacción rápida, donde genera radicales libres en los monómeros, los monómeros pueden ser vinílicos, como el divinilcarbonato o también dialílicos como el dialilcarbonato de trietilenglicol (Carl s. Marvel, 1962).

## **2.5 MONOMEROS ALILCARBONATOS**

Los monómeros alilcarbonatos son de gran interés en la síntesis de policarbonatos ya que a partir de ellos se obtienen polímeros de ingeniería del tipo tridimensional o lineal, que se utilizan con fines específicos.

Los monómeros alílicos son menos reactivos que los vinílicos, y para polimerizarlos térmicamente, se utilizan generalmente iniciadores del tipo peróxido en cantidades que van del 3 al 5%.

La reactividad de los monómeros alilcarbonato aumenta con el incremento de los grupos alilo dentro de su estructura, es decir los trialilcarbonatos son más reactivos que los dialilcarbonatos y éstos a su vez más reactivos que los monoalilcarbonatos.

Los monómeros alilcarbonato son precursores de policarbonatos, y son los compuestos de interés en este trabajo.

# CAPÍTULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL



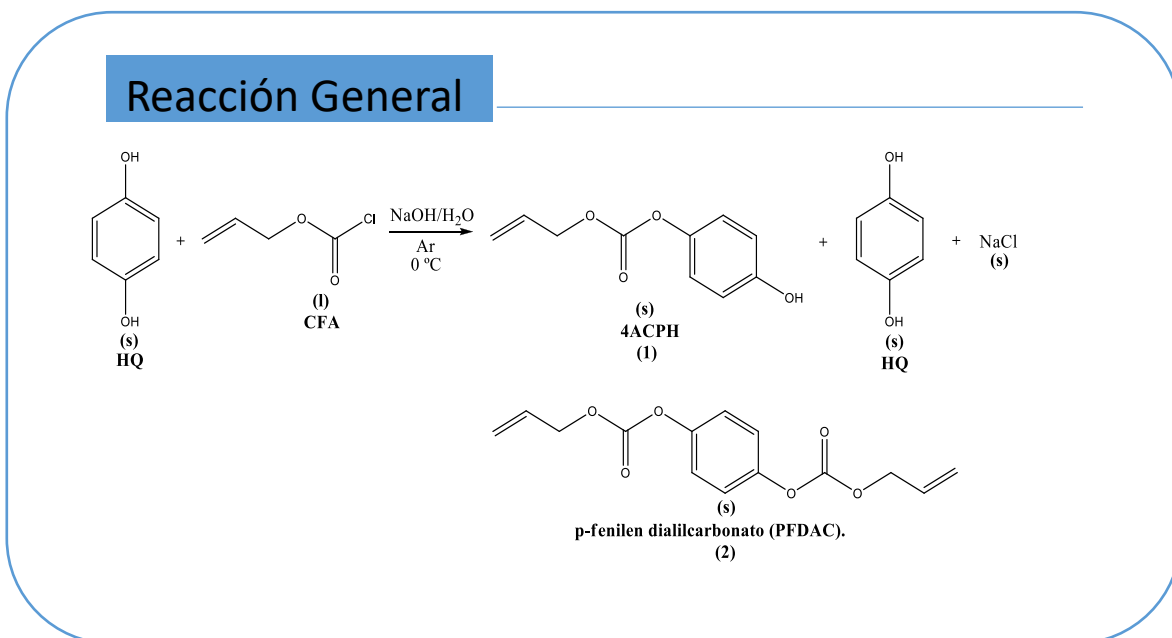
En la obtención del monómero 4-alilcarbonatofenol, se da lugar a una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ). En esta reacción se cambia el grupo saliente que es Cl, por el nucleófilo  $O^-$  de la hidroquinona, el grupo saliente es la especie que abandona el sustrato, y que en su lugar queda el nucleófilo que es una base de Lewis capaz de atacar átomos con carga positiva (Robert T. & Robert N., 1980).

Son pocos los monómeros alilcarbonatos comerciales, de ahí el interés de sintetizar el monómero 4-alilcarbonato fenol y probar su copolimerización con otros monómeros monoalilos, dialilos y vinílicos.

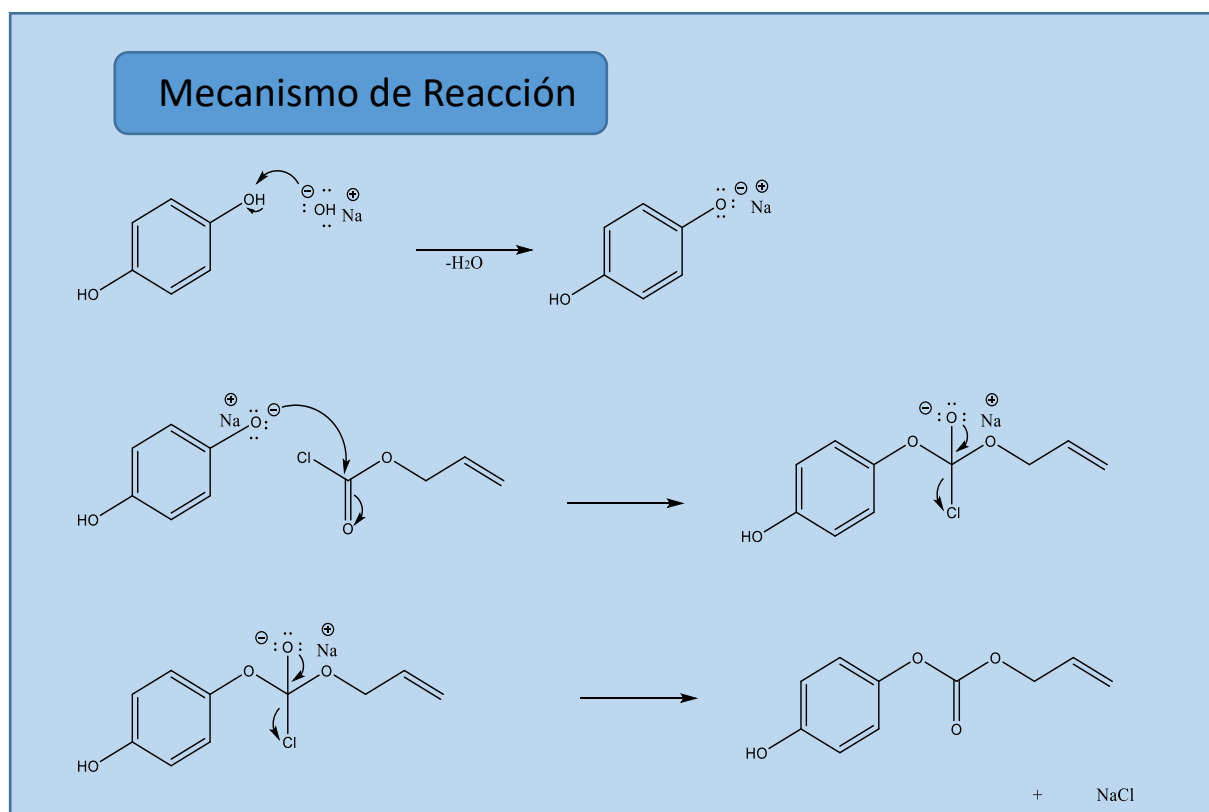
Las copolimerizaciones se por polimerización en masa y en solución, por medio de una reacción vía radicales libres.

### 3.1 SÍNTESIS DEL MONÓMERO 4-ALILCARBONATO FENOL (4ACPh)

La reacción general para la obtención de 4ACPh, se indica en el esquema 3.1.



Esquema 3.1 Síntesis del monómero 4ACPh.



Esquema 3.2 Mecanismo de reacción del monómero 4ACPh.

**Tabla 3.1** Reactivos para las síntesis del monómero 4ACPh.

N. SÍNTESIS	CFA			HIDROQUINONA		NaOH		H <sub>2</sub> O		
	g	mol	mL	g	mol	g	mol	g	Mol	mL
Síntesis 1	4.99	0.042	4.5	9.5	0.086	1.7	0.042	160	8.8	160
Síntesis 2	2.5	0.021	2.25	4.75	0.043	0.85	0.021	80	4.4	80
Síntesis 3	5.47	0.045	4.82	10	0.090	1.86	0.045	160	8.8	160
Síntesis 4	9.98	0.085	9	4.75	0.043	0.85	0.085	80	4.4	80

### 3.1.1 PROCEDIMIENTO

Al sistema de reacción se le pasa un flujo suave de Ar, se agrega al sistema la hidroquinona y agua para solubilizarla, se inicia la agitación y se calienta a 40 °C para acelerar la solubilización, después de 20 min., la hidroquinona estará disuelta y es entonces cuando se agrega el NaOH, cuando la hidroquinona entra en contacto con el NaOH, presenta un color ámbar, se quita el calentamiento y se pone en un baño de hielo, para que el sistema este a 0 °C antes y durante la adición de CFA, para la adición del CFA se cierra el flujo de Ar, se adiciona por medio de un goteo lento por un tiempo de 20 min, la reacción se deja por 2 h., y se observa la formación de un precipitado blanco.( Flores Ahuactzin, v. h. (2005)).

### 3.1.2 PURIFICACIÓN.

Se extrae el crudo de reacción del sistema de reacción, se filtra al vacío, y se lava con 80 mL de agua destilada a 50 °C, para tratar de eliminar la hidroquinona que no reaccionó, al terminar la filtración se lleva a una estufa de vacío a 50 °C, por un tiempo de 6 h, finalizado este tiempo se pasa a una estufa a 50 °C por 12 h.

Cuando termina el proceso de secado se hace una cromatoplaça del crudo de reacción y se compara con una cromatoplaça de la hidroquinona. Para esta cromatografía en placa fina, se usan cromatoplaças de gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil se usa diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



Figura 3.1 Elución de placas

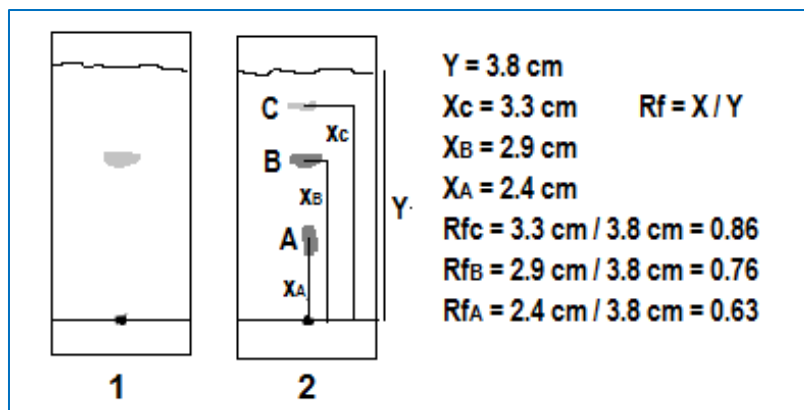


Figura 3.2 Determinación de los Rf.

En la cromatopla 1, se pone la hidroquinona y en la cromatopla 2 se pone el crudo de reacción. Por lo tanto, vemos que el punto B en la cromatopla 2 corresponde a la hidroquinona y el punto A se puede decir preliminarmente que es el monómero 4ACPh ya que este monómero es polar y tendrá una mayor retención en la sílice y el punto C puede ser del subproducto que es otro monómero.

A: 4- alilcarbonato fenol (4ACPh)

B: Hidroquinona

C: p-fenilendialilcarbonato (pFDAC)

Para la separación del monómero deseado el crudo de reacción se pasa por una columna cromatográfica, en la columna se utiliza sílice para la fase estacionaria y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para la fase móvil.



Figura 3.3 Columna de Purificación.



En los primeros 10 tubos contenían monómero p-fenilendialilcarbonato, en los siguientes 12 contienen hidroquinona, en los siguientes 22 tubos estaba el monómero deseado (4-alilcarbonatofenol), los 22 tubos se evaporaron a presión reducida y finalmente se obtiene un líquido viscoso amarillo claro, para la recuperación del monómero, se pone un vaso con hexano en agitación y se vacía el líquido viscoso que se obtiene en la evaporación y se obtiene un precipitado blanco (figura 3.4). Se filtra al vacío y se lava con 3 alícuotas de 50 mL de hexano, se lleva a la estufa por un periodo de 6 h, se obtuvieron 3.4664 g de monómero 4-alilcarbonatofenol (figura 3.5).



**Figura 3.4** Precipitación del monómero 4ACPh.



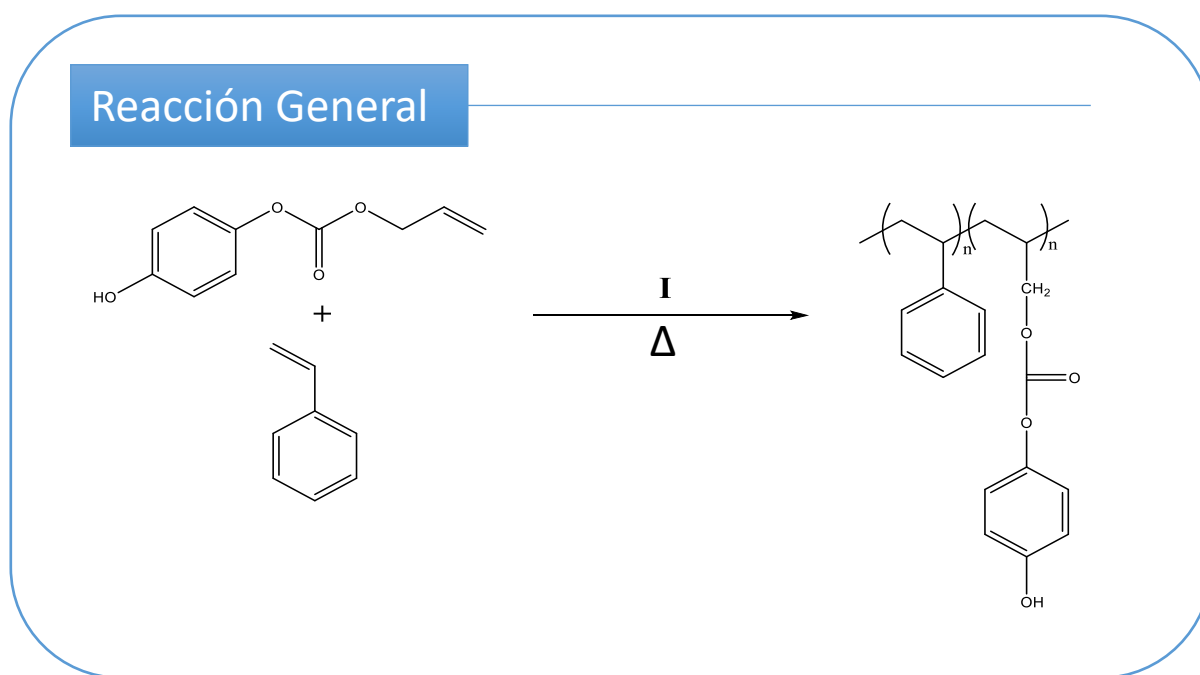
**Figura 3.5** Monómero 4 ACPh, purificado.

### 3.2 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO 4ACPh / ESTIRENO

El copolímero 4ACPh/S, se denomina también poli(4ACPh-co-S).

el esquema 3.3 muestra la reacción general de polimerización del copolímero 4ACPh/S, en este trabajo se usan las técnicas de polimerización en masa y en solución para la obtención de este copolímero, las condiciones de reacción se muestran en las tablas 3.2 y 3.4 respectivamente.

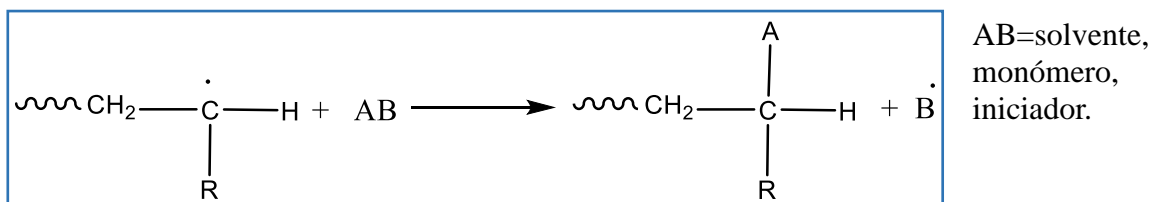
#### 3.2.1 REACCIÓN GENERAL



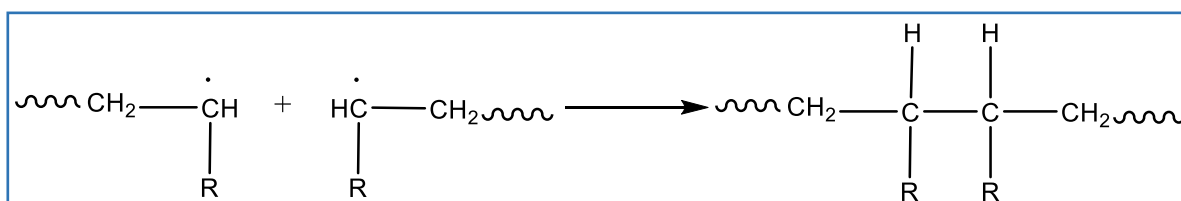
Esquema 3.3 Reacción general del copolímero 4ACPh / S.



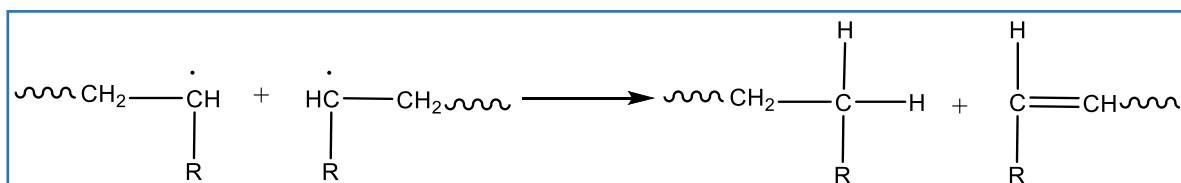
Nota: la reacción de terminación de los macrorradicales puede ocurrir: por la combinación de cadenas en crecimiento, por desproporción o por transferencia de cadena.



**Figura 3.6** Terminación por transferencia de cadena.



**Figura 3.7** Terminación por combinación.



**Figura 3.8** Terminación por desproporción.

### 3.2.3 CONDICIONES DE REACCIÓN (Polimerización en masa).

Para la síntesis del copolímero 4ACPh / S, se utilizó la técnica de polimerización en masa, las siguientes tablas muestran las condiciones de reacción y nomenclatura de síntesis en donde 4ACPh/S-Y, en donde Y=1,2...7.

**Tabla 3.2** Condiciones de reacción en la síntesis del copolímero 4ACPh /S con T-22.

Síntesis	4-ACPh		Estireno		T-22		$t_{\text{reacción}}$ H	T °C	
	mg	mol	$\mu\text{L}$	mol	mg	mg			
4ACPh/S-1	20	1.0E-4	88	7.6E-4	79.15	5.94	2.3E-5	16	116
4ACPh/S-2	20	1.0E-4	88	7.6E-4	79.15	5.94	2.3E-5	24	115
4ACPh/S-3	33.3	1.7E-4	72	6.3E-4	65.61	7.2	3.0E-5	16	118
4ACPh/S-4	50	2.5E-4	55	4.8E-4	49.99	7.2	3.0E-5	16	118

**Tabla 3.3** Composición de cada copolimerización en % en peso y Fracción molar

Síntesis	4ACPh		Estireno		T-22	4ACPh	Estireno
	%	g	%	g	%	$X_{4\text{ACPh}}$	$X_{\text{Estireno}}$
4ACPh/S-1	20	0.02	80	0.079	3	0.116	0.884
4ACPh/S-2	20	0.02	80	0.079	3	0.116	0.884
4ACPh/S-3	33.3	0.033	66.6	0.065	4	0.212	0.787
4ACPh/S-4	50	0.05	50	0.049	4	0.342	0.657

### 3.2.4 PROCEDIMIENTO POLIMERIZACIÓN EN MASA.

#### (Sellado al vacío de ampolletas)

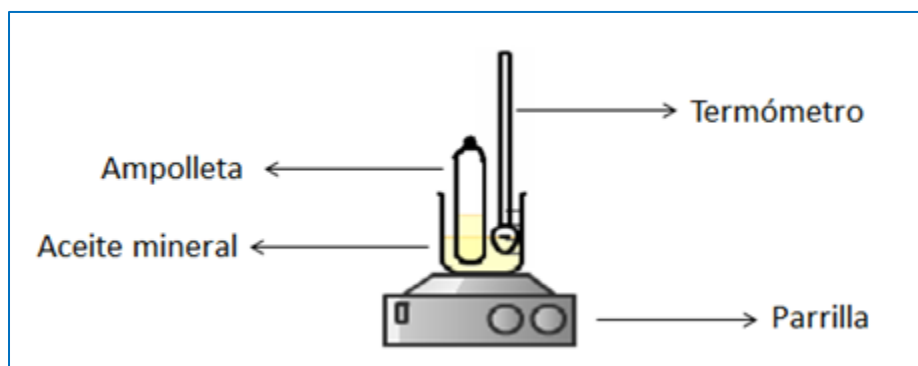
La copolimerización en masa del copolímero 4ACPh / Estireno se realizaron en ampolletas de vidrio selladas al vacío.

La preparación del medio de reacción se realizó como se indica a continuación.

1.- Primero se adiciona en la ampolleta el monómero 4ACPh y el monómero de Estireno, de peso y volumen conocido (mostrados en la tabla 3.2), para homogenizar la mezcla se agrega 1mL de THF, se agita la mezcla para solubilizar el monómero 4-ACPh y se agrega el iniciador T-22.

2.- Ya teniendo una mezcla homogénea de los dos monómeros y el iniciador se procedió a evaporar el disolvente (THF), para ello se utiliza una línea de vacío y nitrógeno líquido

3.- Finalmente se procedió a sellar al vacío las ampolletas con un soplete (oxígeno-gas), luego se comprueba con la bobina de tesla que las ampolletas no tengan fuga, las ampolletas ya evacuadas y selladas se colocan en un baño de aceite mineral a temperatura constante (ver tabla 3.2) para su polimerización. (Figura 3.9).



**Figura 3.9** Sistema de polimerización en masa.

4.- Una vez terminada la polimerización, se saca la ampolleta del aceite mineral y se elimina el aceite mineral con hexano.

5.- Cuando la ampolleta está totalmente limpia, se abre.

6.- El copolímero resultante se traspasa a un vaso de precipitados y se lava con 3 alícuotas de 30 mL de hexano para eliminar los restos de aceite mineral del iniciador, terminado el lavado se deja evaporar el hexano.

7.- Cuando se ha evaporado el hexano, se disuelve totalmente en THF (3 mL) y se precipita en EtOH.

8.- Una vez que se ha formado el precipitado se filtra y el sólido blanco que se queda en el papel filtro se seca en la estufa. Este polímero se re precipitó dos veces más con este procedimiento.

9.- Ya teniendo el copolímero seco, se disuelve nuevamente en THF, y se evapora a presión reducida para formar una película. Posteriormente se inicia la caracterización del material polimérico obtenido.

### 3.2.5 CONDICIONES DE REACCIÓN (ensayo de polimerización en solución).

Para la síntesis del copolímero 4ACPh / S, mediante polimerización en solución se utiliza como disolvente THF, las siguientes tablas muestran las condiciones de reacción.

**Tabla 3.4** Condiciones de reacción en la síntesis del copolímero 4ACPh/S con BPO.

Síntesis	4ACPh		Estireno		BPO			$t_{\text{reacción}}$	T
	mg	mol	$\mu\text{L}$	mol	mg	mg	mol		
4ACPh/S-5	500	0.025	294	0.0257	268	14	2.8E-5	20	83
4ACPh/S-6	400	0.020	219.2	0.0382	399.6	14	2.8E-5	19	85
4ACPh/S-7	600	0.030	186.8	0.0166	173.5	14	2.8E-5	20	87

**Tabla 3.5** Composición de cada copolimerización en % en peso y Fracción Molar.

Síntesis	4ACPh		Estireno		BPO	4ACPh	Estireno
	%	g	%	g			
4ACPh/S-5	50	0.5	50	0.268	3	$X_{4ACPh}$ 0.5	$X_{\text{Estireno}}$ 0.5
4ACPh/S-6	35	0.4	65	0.399	3	0.35	0.65
4ACPh/S-7	65	0.6	35	0.173	3	0.65	0.35

### 3.2.6 PROCEDIMIENTO POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.

La copolimerización en solución del monómero 4ACPh y monómero de Estireno se realizaron en matraz bola de dos bocas 24/40 de 100 mL en atmósfera inerte.

La preparación del medio de reacción se realizó como se indica a continuación.



**Figura 3.10** Sistema de polimerización en solución

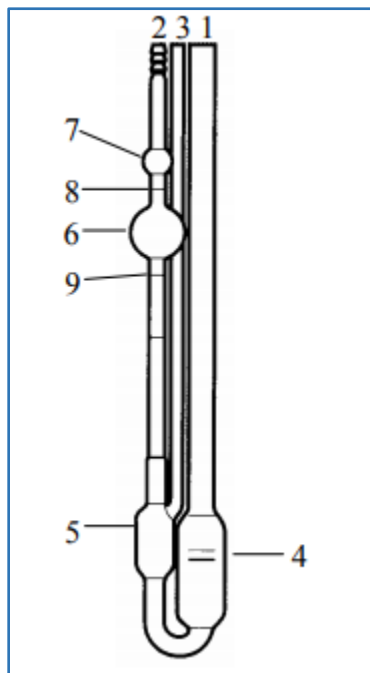
- 1.- Se desgasifica el sistema con una bomba de vacío, cuando el sistema este desgasificado, se le pasa un flujo suave de Ar.
- 2.- Manteniendo el flujo de Ar, se agregan al matraz los monómeros y el iniciador, para solubilizar se le agrega 1mL de THF (figura 3.10).
- 3.- Teniendo la mezcla homogénea se ponen en agitación y a la temperatura indicada (tabla 3.4).
- 4.- Terminando el tiempo de reacción los copolímeros tienen un aspecto viscoso, se corta el flujo de Ar, y se destapan, cuando entran en contacto con el medio ambiente se ponen duros.
- 5.- Para recuperar los polímeros, se disuelven en la mínima cantidad de THF y se precipitan en EtOH.
- 6.- Se evapora todo el disolvente a presión reducida y se disuelve nuevamente en THF y se precipita en EtOH, este procedimiento se repite mínimo 3 veces.



### 3.3.3 PROCEDIMIENTO PARA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD.

Para medir la caída de la solución polimérica se necesitan tres elementos: un cronometro, un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde, un baño a temperatura constante (25 °C) para sumergir el viscosímetro.

El viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde tiene 3 ramas (1,2,3) cada rama tiene utilidad por la rama más ancha (1) se introduce la solución polimérica, la rama central (2) contiene el capilar por donde se succiona la muestra, y la tercera (3) pone la base del capilar en contacto con la atmósfera, igualando la presión exterior de los extremos del capilar. Para conseguir que el líquido ascienda por el capilar, se tapa la rama (3) y se succiona por la rama capilar (2) mediante una pipeta. Una vez que la disolución ha alcanzado el bulbo superior (7), se destapa la rama para que el líquido empiece a descender por efecto de la gravedad.



**Figura 3.11** Viscosímetro capilar de Ubbelohde

Con el cronómetro se mide el tiempo que tarda la disolución polimérica contenida en el bulbo inferior (6) en recorrer el espacio comprendido entre los dos límites (8) y (9).

Este proceso se repite varias veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Las determinaciones se realizaron disolviendo 100 mg de copolímero en 10 ml de THF, que fue el disolvente empleado. De esta forma, la concentración inicial de la disolución es 1 g/dL. Para obtener el primer punto se tomaron los 10 mL de la disolución preparada. A fin de obtener una buena regresión (se hace un mínimo de cuatro puntos), se fue diluyendo la concentración inicial, se hicieron dos diluciones de la concentración inicial, para cada punto se hacen cuatro mediciones, finalmente los datos se gráfica, para obtener el valor de la viscosidad.

### **3.3 EQUIPO USADO EN LA SÍNTESIS DEL MONÓMERO 4ACPh.**

#### **REACTOR.**

Se usó como reactor un matraz bola con 3 bocas esmeriladas, juntas 24/40 (250 mL)

#### **EMBUDO DE ADICIÓN.**

Embudo de adición cilíndrico graduado (50 mL), con llave de PTFE, junta 24/40.

#### **LLAVES DE VIDRIO.**

La atmosfera de Ar., se conecta mediante llaves de vidrio junta 24/40.

#### **BALANZA EXPLORER® DE OHAUS.**

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

#### **AGITADOR MAGNÉTICO**

Se usó un agitador magnético marca IKA®.

### **3.3.1 EQUIPO USADO EN LAS POLIMERIZACIONES.**

#### **BOMBA DE VACÍO.**

Se usó una bomba de vacío marca EDWARDS modelo E2M0.7 ( $3.9 \times 10^{-2}$  Torr).

#### **PARRILLA DE CALENTAMIENTO.**

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

### **MICROPIPETA DE PRECISIÓN.**

Para la adición de volumen del iniciador (T-22) así como el de los monómeros menores a 20  $\mu\text{L}$  se usó una micro pipeta de precisión VE20 / 2-20  $\mu\text{L}$  marca High Tech Lab V3 series.

### **BALANZA EXPLORER® DE OHAUS.**

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

### **AMPOLLETAS DE VIDRIO.**

Se usaron ampollitas de vidrio de 1 mm de espesor y 8 mm de diámetro interno para las pruebas de polimerización a vacío.

### **BOBINA DE TESLA, VWR DE 115 V.**

Esta se usó para determinar que las ampollitas preparadas estuvieran bien evacuadas antes y después de sellarlas a vacío.

### **SOPLETE.**

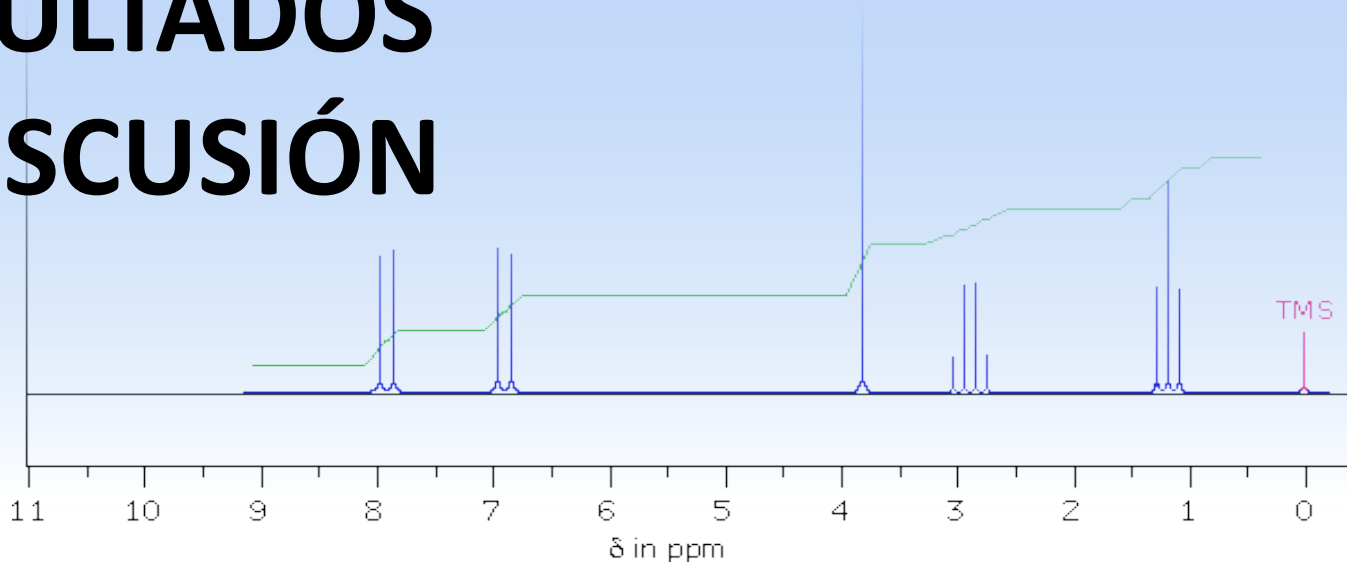
Se usó un soplete (gas-oxígeno) para sellar el vidrio pyrex de las ampollitas antes de ponerlas a polimerizar.

### **ESTUFA DE VACÍO.**

La estufa de vacío marca RIOS.ROCHA® modelo HS (127 Volts) se utiliza para secar las muestras obtenidas de las polimerizaciones.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



La discusión de resultados se abordará de acuerdo al desarrollo experimental, primero se discutirá la síntesis del monómero alilcarbonato y posteriormente su copolimerización con estireno en presencia de dos iniciadores diferentes que son el T-22 y Peróxido de Benzoílo. La obtención de los compuestos fue corroborada por las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN <sup>1</sup>H). La técnica de IR permite identificar los grupos funcionales de las moléculas orgánicas mediante sus bandas de absorción características, mientras que la técnica RMN muestra las señales que reflejan las diferencias en el entorno químico de los átomos de protón y su análisis nos permite obtener información detallada de la estructura de la molécula. Por lo que dichas técnicas son excelentes para la verificar la formación de los compuestos de interés.

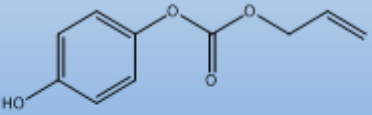
#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MONÓMERO 4ACPh.

En la síntesis para la obtención del monómero 4ACPh (4-alilcarbonato fenol), también se obtiene otro monómero que es pFDAC (p-felinilendialilcarbonato), que de igual manera se caracteriza mediante diferentes técnicas, pero este monómero dialil no es de interés para esta tesis, por lo tanto, no daremos resultados sobre el aquí, se está haciendo un trabajo aparte sobre este otro monómero.

##### **Punto de fusión del monómero 4-alilcarbonato fenol (4ACPh)**

74 – 75 °C. El intervalo de temperatura es cerrado por lo cual se puede inferir que el producto es puro.

**Tabla 3.6** Solubilidad del monómero 4ACPh.

		
Disolvente	T <sub>amb</sub>	Δ
Metanol	S	S
Etanol	S	S
Agua	I	I
Acetona	S	S
Acetato de etilo	S	S
Diclorometano	S	S
Cloroformo	S	S
Éter etílico	S	S
Éter de Petróleo	I	I
Hexano	I	I

Δ: Calentamiento  
T<sub>amb</sub>: Temperatura ambiente

En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de cada síntesis, la síntesis 1 y 2, el rendimiento es similar. En la síntesis 3 se aumentaron los gramos pero en la misma relación de equivalentes 2:1 (Hidroquinona:Cloroformiato), podemos ver en la tabla que el rendimiento disminuyó, esto puede ser posible ya que en proceso de purificación se perdió una cantidad considerable, un paso muy importante en el proceso de purificación es, cuando el crudo de reacción se filtra y se cambia de papel filtro para dejarlo en la estufa secando, el crudo se adhiere al papel filtro y eso fue lo afectó el rendimiento, en la síntesis 4 se cambiaron los equivalentes 1:2 (Hidroquinona:Cloroformiato), y el rendimiento del monómero 4ACPh disminuye notablemente, es en esta relación de equivalentes 1:2, cuando se obtiene un buen rendimiento del monómero pFDAC, esto pasa por que en las 3 síntesis anteriores el reactivo limitante fue el CFA, para la síntesis 4 el reactivo limitante fue la Hidroquinona (ver tabla 3.1), y dependiendo de quién es el reactivo limitante se ve reflejado en los rendimientos (tabla 3.7).

**Tabla 3.7** Tabla de rendimiento teórico y experimental del monómero 4ACPh.

Síntesis	g (obtenidos)*	R. Teórico (g)	R. Experimental (%)
Síntesis 1	<b>3.4664</b>	<b>8.31</b>	<b>41.71</b>
Síntesis 2	<b>1.7390</b>	<b>4.15</b>	<b>41.92</b>
Síntesis 3	<b>3.2940</b>	<b>8.81</b>	<b>37.39</b>
Síntesis 4	<b>0.1672</b>	<b>4.15</b>	<b>4.03</b>

\* g (obtenidos): gramos que se obtienen cuando se hace la purificación por columna

#### 4.1.1 CARACTERIZACIÓN POR FT-IR DEL MONÓMERO 4ACPh.

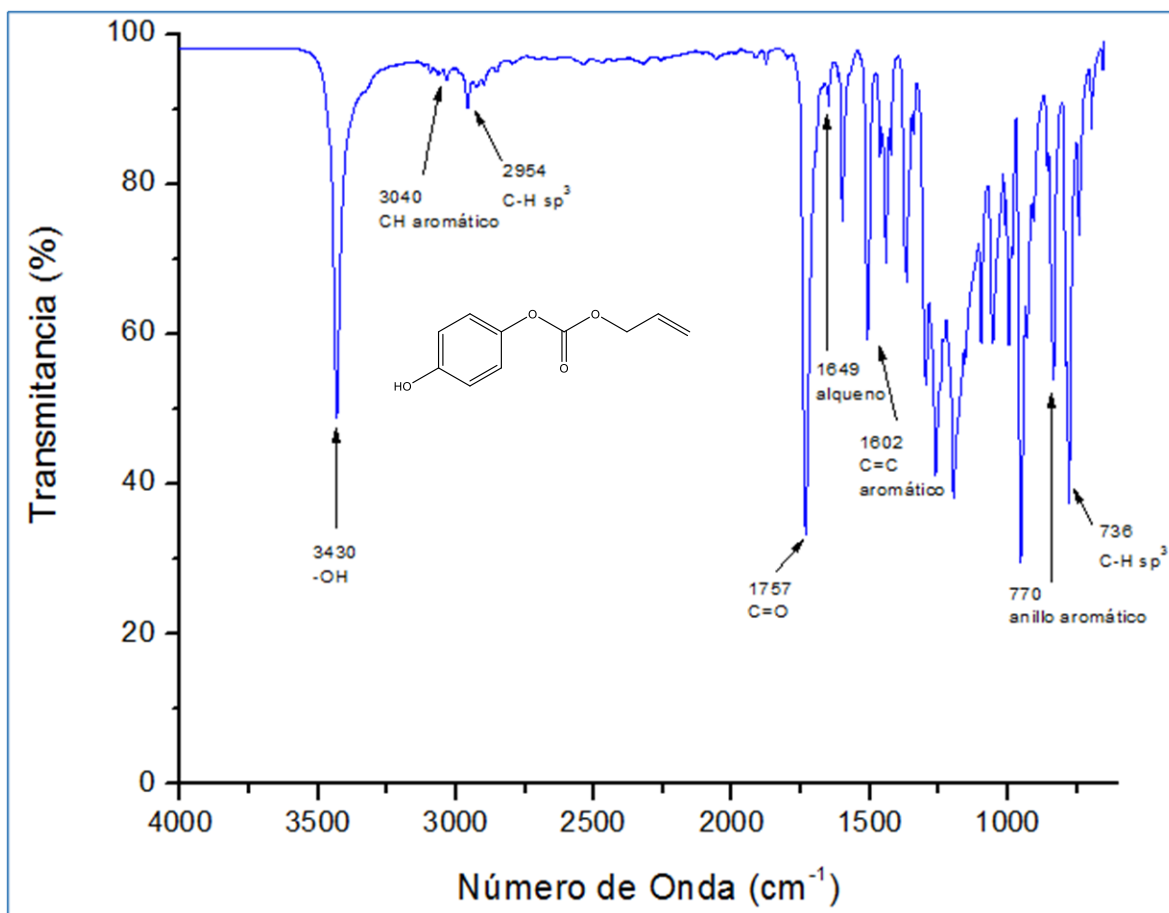


Figura 4.1 Espectro de IR del monómero 4ACPh

El espectro de IR presenta las siguientes bandas de vibración molecular características de la fórmula del monómero 4ACPh.

La  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo éster en  $1757 \text{ cm}^{-1}$ , la  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  del grupo éster en  $1218 \text{ cm}^{-1}$ . Otras bandas características del monómero son la  $\nu(\text{C}-\text{H})$  en  $3040 \text{ cm}^{-1}$  del anillo aromático,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$  en  $2954 \text{ cm}^{-1}$  del grupo metileno,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo carbonato en  $1757 \text{ cm}^{-1}$ , la  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del grupo alilo en  $1649 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del grupo aromático en  $1602 \text{ cm}^{-1}$ .



#### 4.1.2 ANÁLISIS RMN DE $^1\text{H}$ DEL MONÓMERO 4ACPh.

La figura 4.2 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 4ACPh. El espectro presenta seis señales, con una integración total de 9 protones que corresponden al compuesto esperado. La señal en 4.73 ppm corresponde al metileno saturado que son los Hc que integra a 2 protones, la señal en 5.33 ppm pertenece al He del metileno insaturado que integra para 1 protón, la señal en 5.49 ppm pertenece al otro protón Hf de metileno insaturado que integra para un protón, la diferencia de desplazamiento de estos dos protones que están en el mismo metileno es porque tienen diferente entorno, el multiplete que sale en 6.0 ppm es asignado para el protón Hd que es el del metino y este integra para 1 protón, Las señales en 6.77 y 7.02 ppm son asignadas a los protones del anillo aromático Ha y Hb, que integran para 4 protones.

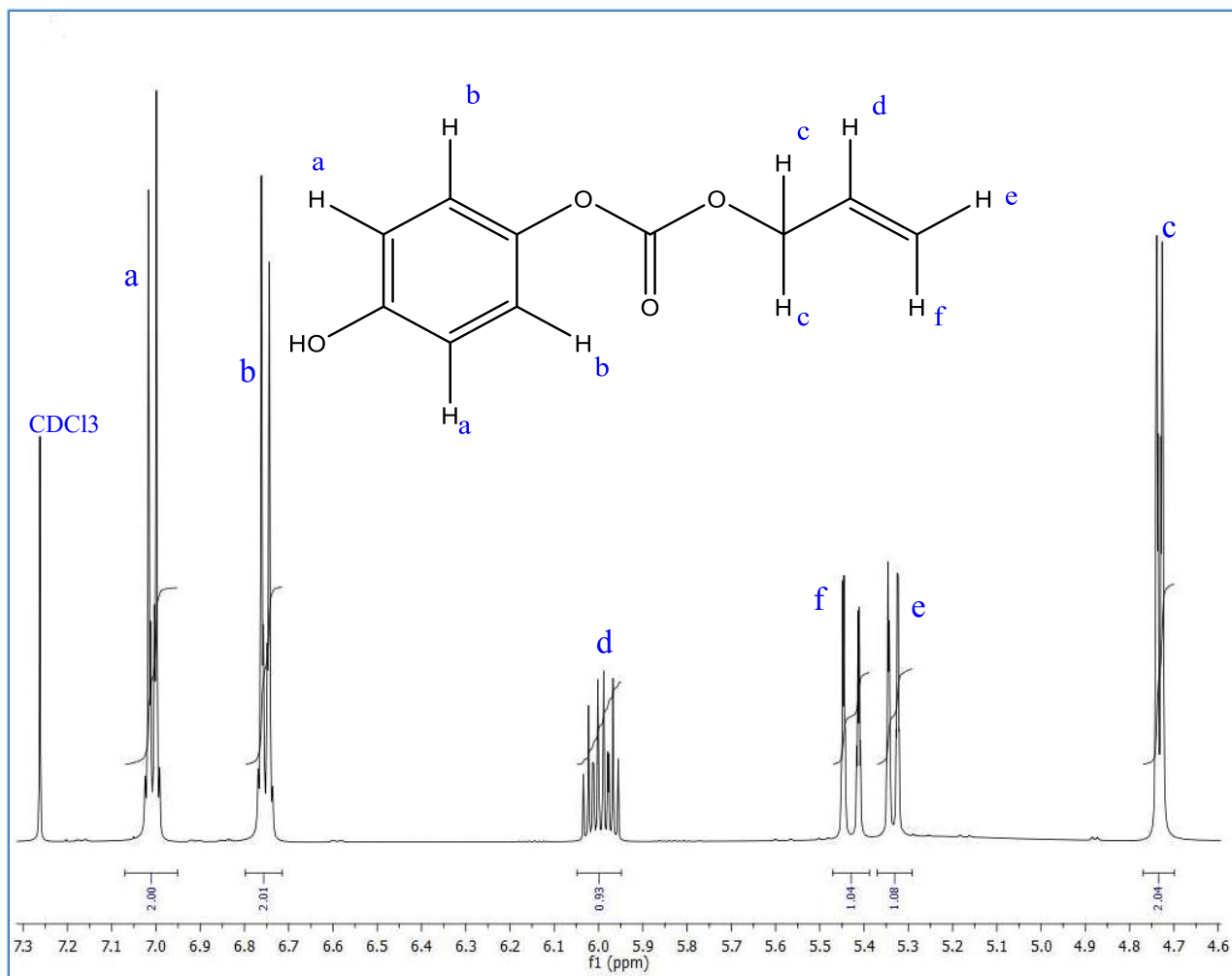


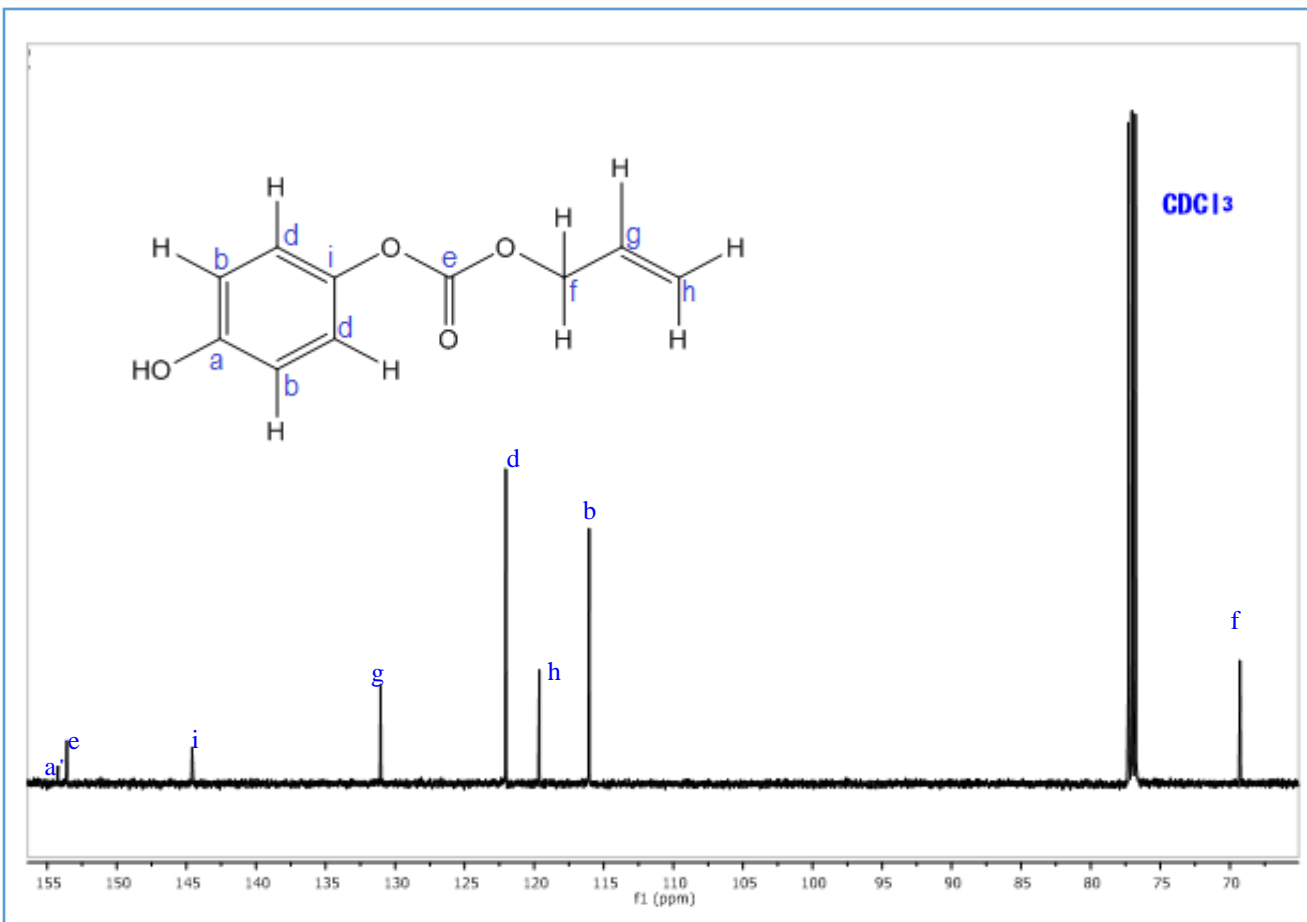
Figura 4.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4ACPh en  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

**Tabla 4.1** Asignación de las señales del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4ACPh.

PROTON	INTEGRACIÓN (cm)	# H	$\delta$ (ppm)	multiplicidad
a	2.00	2	7.02	doblete
b	2.01	2	6.77	doblete
c	2.04	2	4.73	doblete
d	0.98	1	6.00	multiplete
e	1.08	1	5.33	doblete
f	1.04	1	5.49	doblete

### 4.1.3 ANÁLISIS RMN DE $^{13}\text{C}$ DEL MONOMERO 4ACPh.

La figura 4.3 muestra el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 4ACPh. El espectro presenta 8 señales, correspondientes a los diferentes tipos de carbono presentes en la molécula, las cuales están asignadas de la siguiente manera.



**Figura 4.3** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 4ACPh en  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz

**Tabla 4.2** Asignación de las señales del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del 4ACPh.

Protón	a	b	d	E	f	G	h	i
# C	1	1	1	1	1	1	1	1
$\delta$ (ppm)	154	117.2	122.4	153.5	69	132	119.7	149.7

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS EN MASA 4ACPh/S

Las dos primeras copolimerizaciones se hicieron con los mismos porcentajes de monómero, mismo porcentaje de iniciador, pero a diferentes tiempos de reacción. (Tabla 3.2), al finalizar estas copolimerizaciones se obtuvieron geles opacos de color blanco.

En las siguientes figuras se muestran las fotografías tomadas de las primeras 2 Copolimerizaciones.



**Figura 4.4** Crudo 4ACPh/S - 1



**Figura 4.5** Crudo 4ACPh/S - 2

Cuando se retira el copolímero de la ampollita se aprecia una textura muy viscosa, esto puede pasar por que tiene almacenado calor, pero conforme transcurre el tiempo se endurecen, es decir cuando entra en contacto con la atmosfera del medio ambiente,



**Figura 4.6** Textura viscosa 4ACPh/S-1



**Figura 4.7** Textura viscosa 4ACPh/S-2

El proceso de purificación se indicó en página 32 y fue el mismo para todas las síntesis. En las figuras siguientes solo se muestra el copolímero 4ACPh/S-1.



**Figura 4.8** Copolímero 4ACPh/S-1 precipitado



**Figura 4.9** Copolímero 4ACPh/S-1 filtrado

Las siguientes figuras muestran 2 copolímeros purificados sobre placas de teflón.



**Figura 4.10** Copolímero 4ACPh/S-1 puro



**Figura 4.11** Copolímero 4ACPh/S-2 puro

También se hicieron películas de los copolímeros. En las figuras 4.12-4.15, se muestran fotografías de las películas de los copolímeros estas fueron tomadas sobre hojas de color, se observa que estas películas no son totalmente transparentes.



**Figura 4.12** Película de copolímero 4ACPh/S-1



**Figura 4.13** Película de copolímero 4ACPh/S-2



**Figura 4.14** Película de copolímero 4ACPh/S-3



**Figura 4.15** Película de copolímero 4ACPh/S-4

La siguiente tabla muestra los rendimientos de la copolimerizaciones de 4ACPh/S

**Tabla 4.3** Rendimientos de las copolimerización en masa.

Síntesis	g(4ACPh)	g(estireno)	g (T-22)	g (total) <sup>1</sup>	g(Peso neto) <sup>2</sup>	% Rd <sup>3</sup>
4ACPh/S-1	0.02	0.08	0.00598	0.1059	0.0405	38.29
4ACPh/S-2	0.02	0.08	0.00598	0.1059	0.0399	37.58
4ACPh/S-3	0.066	0.033	0.00798	0.1069	0.0602	56.31
4ACPh/S-4	0.05	0.05	0.00798	0.1798	0.0398	23.41

- 1.- g (total): rendimiento teórico de cada polimerización.
- 2.- g (peso neto): peso obtenido después del proceso de purificación.
- 3.- % Rd: rendimiento experimental.

En las siguientes tablas contienen la solubilidad de los copolímeros en masa con diferentes disolventes.

**Tabla 4.4** Solubilidad 4ACPh/S - 1.

Copolímero 4-ACPh/S - 1		
Disolvente	T <sub>amb</sub>	Δ
Metanol	I	I
Etanol	I	I
Agua	I	I
Hexano	I	I
Acetona	S	S
Acetato de etilo	S	S
Diclorometano	I	I
Cloroformo	S	S
Éter etílico	S	S
THF	S	S
Éter de Petróleo	I	I

**Tabla 4.5** Solubilidad 4ACPh/S - 2.

Copolímero 4-ACPh/S - 2		
Disolvente	T <sub>amb</sub>	Δ
Metanol	I	I
Etanol	I	I
Agua	I	I
Hexano	I	I
Acetona	S	S
Acetato de etilo	S	S
Diclorometano	I	I
Cloroformo	S	S
Éter etílico	S	S
THF	S	S
Éter de Petróleo	I	I

**Tabla 4.6** Solubilidad 4ACPh/S - 3.

Copolímero 4-ACPh/S - 3		
Disolvente	T <sub>amb</sub>	Δ
Metanol	I	I
Etanol	I	I
Agua	I	I
Hexano	I	I
Acetona	S	S
Acetato de etilo	S	S
Diclorometano	I	S
Cloroformo	S	S
Éter etílico	S	S
THF	S	S
Éter de Petróleo	I	I

**Tabla 4.7** Solubilidad 4ACPh/S - 4.

Copolímero 4-ACPh/S - 4		
Disolvente	T <sub>amb</sub>	Δ
Metanol	I	I
Etanol	I	I
Agua	I	I
Hexano	I	I
Acetona	S	S
Acetato de etilo	S	S
Diclorometano	I	I
Cloroformo	S	S
Éter etílico	S	S
THF	S	S
Éter de Petróleo	I	I



## 4.2.1 CARACTERIZACIÓN POR FT-IR DE LOS COPOLÍMEROS EN MASA.

En el espectros de Infrarrojo del copolímero 4ACPh/S (50-50), se observan las bandas de vibración correspondiente a la  $\nu$  (C=O) en 1750-1715 $\text{cm}^{-1}$  del grupo carbonato, , la  $\nu_s$  (C-O) en 1300-1050  $\text{cm}^{-1}$  del grupo éster,  $\nu_{as}$ , la  $\nu$  (C=C) del anillo aromático en 1602  $\text{cm}^{-1}$ , la  $\nu$ (C-H) en 3082  $\text{cm}^{-1}$  del anillo aromático,  $\nu_{as}$  (C-H) en 2880-2860  $\text{cm}^{-1}$  del grupo metileno. Estas señales confirman la coexistencia de las dos unidades monoméricas de estos copolímeros, en estos espectros mostrados se puede ver la presencia de un carbonilo que es característico del monómero 4ACPh, los aromáticos que están presentes en los 2 monómeros.

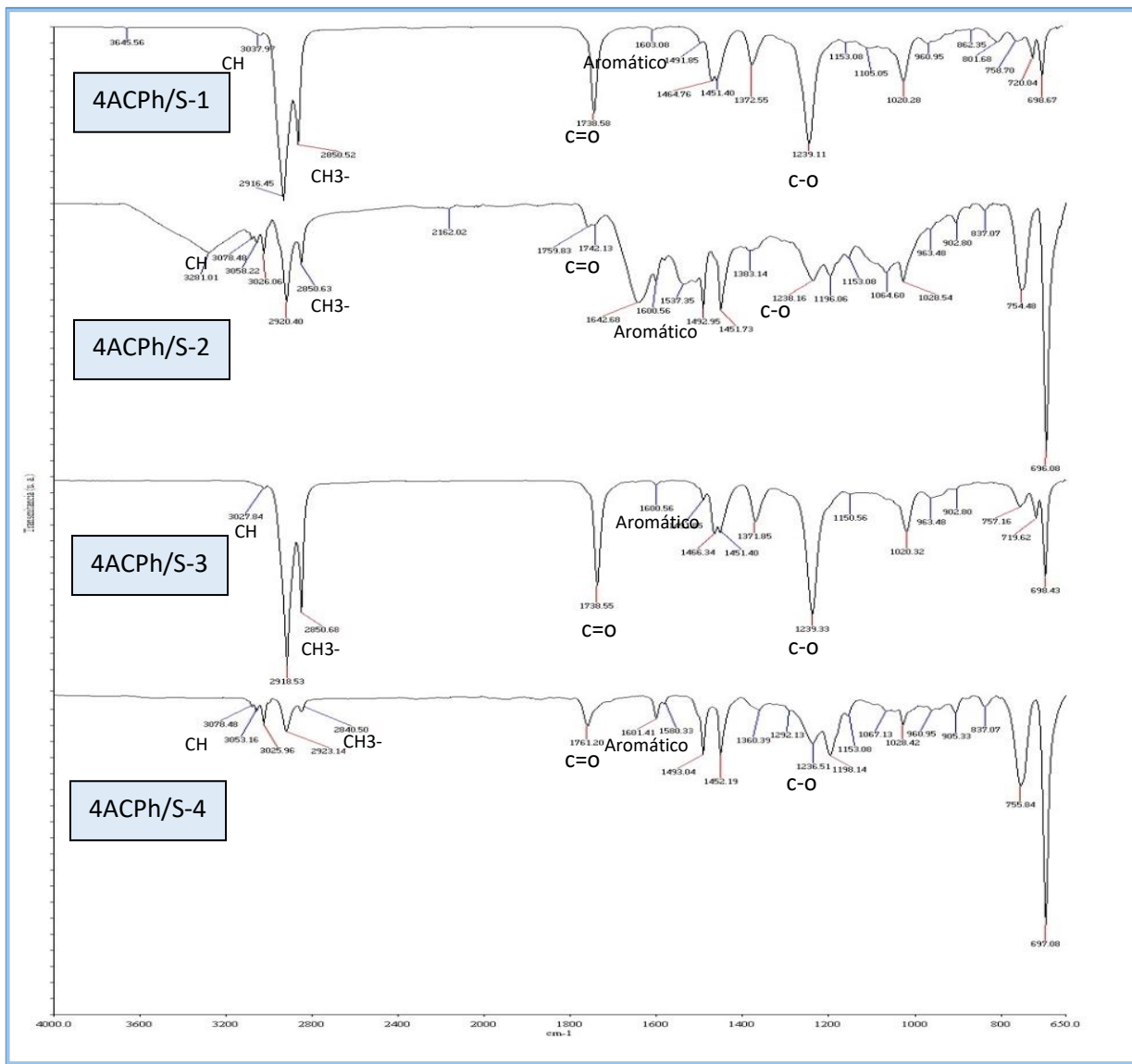
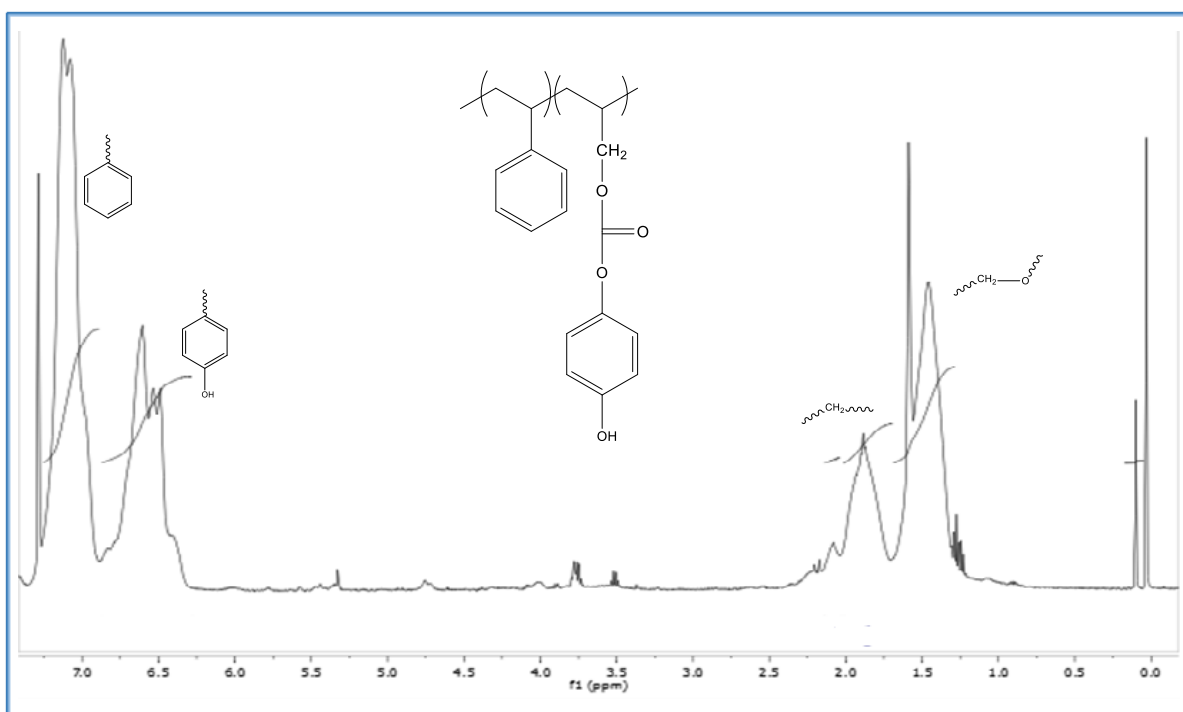


Figura 4.16 Espectro de IR de los copolímeros en masa.

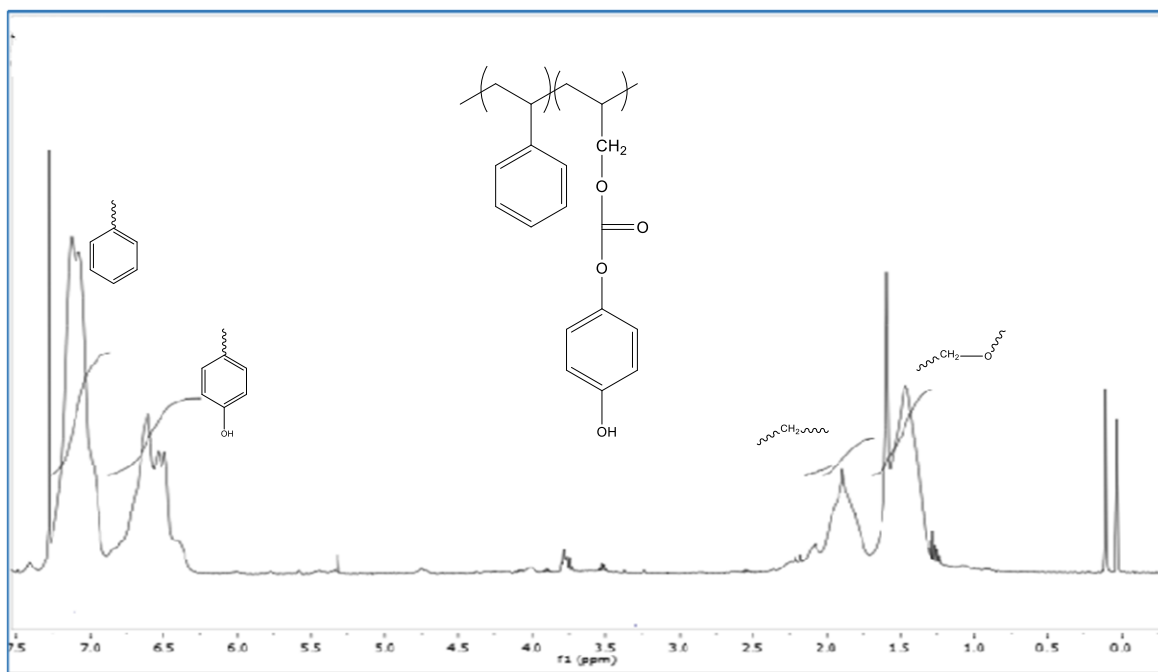
#### 4.2.2 ANÁLISIS RMN DE $^1\text{H}$ DE 4ACPh/S – 1 y 4ACPh – 3.

En estos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , vemos señales muy anchas esto se debe a que en la muestra hay miles de moléculas de monómero 4ACPh y S, y estos monómeros ya no están sueltos, es decir ahora se encuentran formando parte de una cadena. En principio con estos espectros solo podemos saber que estos 2 monómeros formaron un copolímero, pero se necesita otro tipo de análisis de RMN, para saber cómo están distribuidos los monómeros.



**Figura 4.17** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4ACPh/S-4 en  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

El siguiente espectro es muy parecido al anterior y esto es posible ya que los 2 copolímeros tienen en su composición a los mismos monómeros, pero en diferente proporción, en este espectro (figura 4.18) se puede ver que la señal que sale entre 1.25 y 1.75 ppm es menos intensa, que en el espectro anterior (figura 4.17), esto se le puede atribuir a que hay menos cantidad del monómero 4ACPh.



**Figura 4.18** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del 4ACPh/S-3 en  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

### 4.3 DETERMINACION DE PESO MOLECULAR DE COPOLIMEROS EN MASA 4ACPh-4 y 4ACPh-3 POR VISCOSIMETRIA.

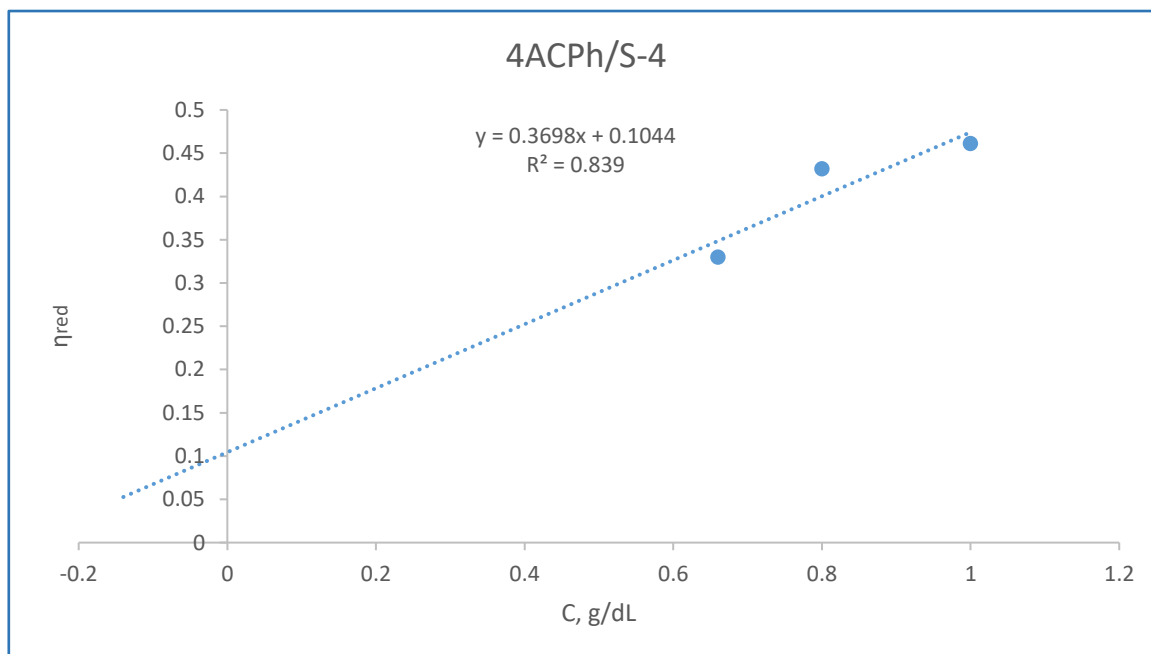
Se hace la medición de viscosidad de copolímeros 4ACPh/S-4 y 4ACPh/S-3.

En la siguiente tabla se muestran datos.

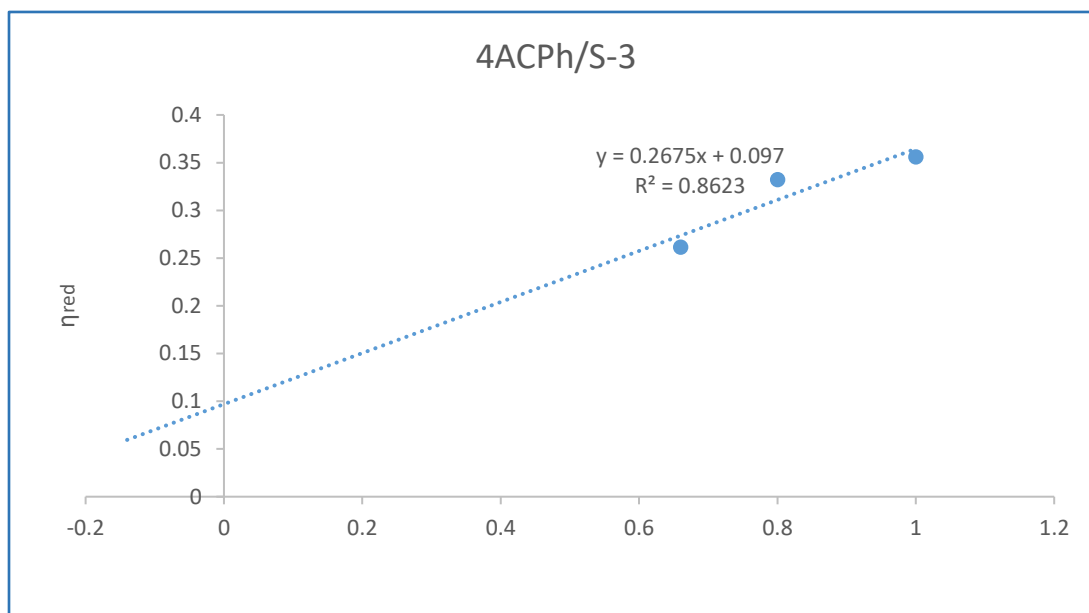
**Tabla 4.8** Diferentes viscosidades.

Polímero	C ,g/dL	t (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
(35-65) 4ACPh/S-3	1	81.51	1.461119	0.461119	0.461119	0.140055
	0.8	75.06	1.345642	0.345642	0.432052	0.371089
	0.66	70.50	1.263829	0.263829	0.329787	0.351219
(50-50) 4ACPh/S-4	1	75.63	1.355859	0.355889	0.355859	0.304435
	0.8	70.60	1.265586	0.265586	0.331982	0.280544
	0.66	65.50	1.174129	0.174129	0.261194	0.240790

Para el cálculo de la viscosidad intrínseca se graficó la viscosidad reducida vs las diferentes concentraciones del polímero.



**Figura 4.19** Gráfico de  $\eta_{red}$  & C, g/dL 4ACPh/S-4



**Figura 4.20** Gráfico de  $\eta_{red}$  & c,g/dL 4ACPh/S-3

La siguiente tabla muestra los valores de la viscosidad intrínseca y con ese valor se calcula el peso molecular promedio de los copolímeros.

**Tabla 4.9** Viscosidad intrínseca y pesos moleculares promedio.

Polímero	$[\eta]$	M
(35-65) 4ACPh/S-3	0.097	10737
(50-50) 4ACPh/S-4	0.1044	12782

De acuerdo a los pesos moleculares promedio que se calcularon con viscosimetría, podemos ver que se tiene un peso más alto en el copolímero 4ACPh/S-4, respecto al copolímero 4ACPh/S-3, por lo tanto se puede inferir que el factor que hace la diferencia entre los pesos moleculares es la cantidad de monómero 4ACPh presente en cada síntesis, ya que el monómero 4ACPh tiene mayor peso molecular, estos dos copolímeros se hacen por polimerización en masa a la misma temperatura y mismo porcentaje de iniciador.

Nota.: Para calcular los pesos moleculares se utilizaron las siguientes constantes:  $K=0.00011$  y  $\alpha=0.725$  en THF, obtenidos de la literatura (DONALD G. LEGRAND, 2000)

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN POR FT-IR DEL COPOLÍMERO EN SOLUCIÓN 4ACPh/S-5

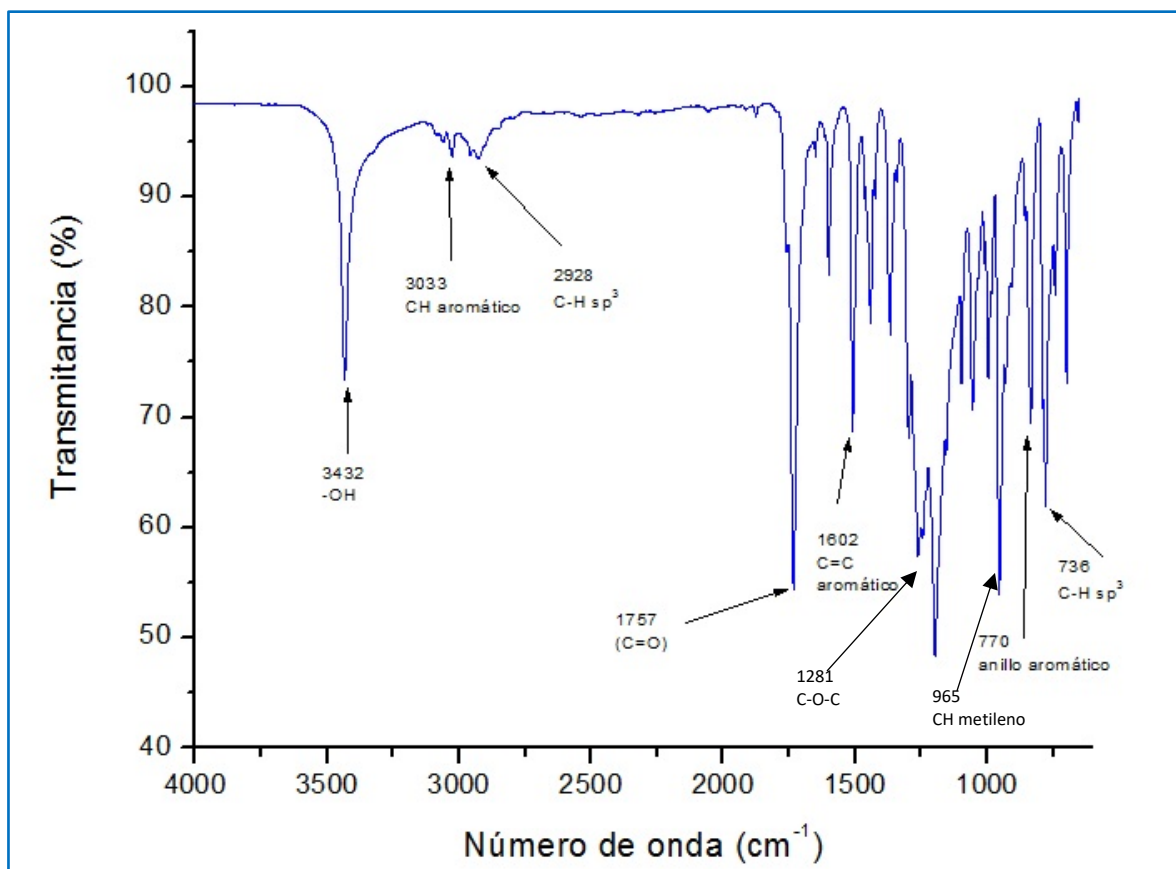


Figura 4.21 Espectro de IR del copolímero en solución 4ACPh/S-5.

En la figura 4.21 se observa el espectro IR del copolímero 4ACPh/S-5. Las bandas que nos indican la presencia de los monómeros de 4ACPh y Estireno: la presencia de la banda en  $965\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de torsión fuera del plano C-H del metileno terminal, la banda en  $1602\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de elongación del C=C aromático, la banda localizada en  $1757$ , asignada a la vibración del grupo C=O del éster, y las bandas  $1281\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al grupo C-O-C. Además de la presencia de la banda O-H a  $3432\text{ cm}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES.

Se logró sintetizar el monómero deseado 4-alilcarbonato fenol (4ACPh), pero simultáneamente a la formación de este monómero, estaba la formación del monómero pfenilendialilcarbonato (pFDAC), lo cual afecta el rendimiento del 4ACPh, ambos se caracterizaron por diferentes técnicas PF, FT-IR, RMN 1H, RMN 13C.

Se hicieron las primeras 4 síntesis de copolímeros 4ACPh/S, en masa. El análisis de IR muestra las señales que dan evidencia de la formación del copolímero, la señal que aparece alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$  es característica del grupo C=O y las señales que aparecen  $3020$  y  $699\text{ cm}^{-1}$  son característica de los aromáticos. En los copolímeros por solución también aparecen las señales características de los grupos presentes.

Con el análisis de RMN H, se confirma la formación de copolímeros 4ACPh/S

De los 4 copolímeros hechos por polimerización en masa, se logró preparar películas lo cual indica que los productos son plásticos.

Otra caracterización de estos productos (4ACPh/S-3, 4ACPh/S-4) fue la determinación de su viscosidad intrínseca y relativa, para estimar su peso molecular, por la Ley de Mark-Howink-Sakurada, encontrándose copolímero 4ACPh/S-4) fue de mayor peso molecular (12782), que el copolímero 4ACPh/S-3 tiene un peso molecular menor (10737).

De este trabajo se deduce que el monómero 4ACPh, es un monómero precursor de policarbonatos, debido a que sus pruebas de polimerización resultaron positivas, con dos iniciadores BPO y T-22.

Actualmente se investiga también la estructura cristalina del monómero pfenilendialilcarbonato (pFDAC).

## **BIBLIOGRAFÍA.**

Alberto Cuesta. (2011). Tecnología Láser: Aplicaciones Industriales. España: Marcombo.

A. Miravete. (2002). Los nuevos materiales en la construcción. España: Reverté.

Carey, F. A. (2006). Química orgánica. México: McGraw-Hill Interamericana.

Carl s. Marvel. (1962). Introducción a la Química Orgánica de Las Macromoléculas de Síntesis. España: Reverté.

Donald G. Legrand. John T. Blender. (2000). Handbook of Polycarbonate Science and Technology. United State of America: Marcel Dekker.

Eduardo Primo Yúfera. (1995). Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria, Volumen 2. Barcelona: Reverté.

Flores Ahuactzin Victor Hugo. (2005). Síntesis de monómeros alilcarbonato para la preparación de policarbonatos. Puebla, Pue. BUAP. Ingeniería Química.

Francisco J. Parres García. (2005). Investigación de las variables limitantes en la recuperación de residuos de poliestireno procedentes del sector envase. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia.

Fred W. Billmeyer, Jr. (2004). Ciencia de los polímeros. España: Reverté.

Immergut, j.b. (1989). Polymer Handbook. United State of America: A WileyInterscience Publication.

James M. Margolis. (1985). Engineering Thermoplastics: Properties and Applications. United State of America: Marcel Dekker.

Jie Jack Li. (2003). Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms. Alemania: Springer.

Klaus Weissermel. Hans-Jürgen Arpe. (1981). Química orgánica industrial. España: Reverté.



Luis Bilurbina. Francisco Liesa. (1990). Materiales no metálicos resistentes a la corrosión. España: Marcombo.

L. Oliver Smith, Jr. Stanley J. Crisol. (1972). Química Orgánica. Barcelona: Reverté.

Maribel Beltrán Rico, Antonio García Gomis. (2012). Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades. España: Diazotec, S.A.

Norman L. Allinger. (1984). Química orgánica, Volumen 1. España: Reverté.

Paul C. Painter. Michael M. Coleman (1996). Fundamentos de Ciencia de Polímeros: Un Texto Introductorio. United State of America: Technomic Publising Company.

Raymond B. Seymour. (2002). Introducción a la química de los polímeros. España: Reverté.

Robert Thornton Morrison. Robert Neilson Boyd. (1980). Química Orgánica. México: Pearson.

Serope Kalpakjian. Steven R. Schmid. (2002). Manufactura, ingeniería y tecnología. México: Pearson.

William D. Callister, Jr. (2007). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2. España: Reverté.

