



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

POLICONDENSACION INTERFACIAL DEL  
POLI-ALCOHOLVINILICO CON EL ACIDO  
2-4D (Y ALGUNAS PROPIEDADES FISICO-  
QUIMICAS).

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

MARIA ISABEL GUTIERREZ FERNANDEZ

México, D. F.

1980

M-42457



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Helio Flores Ramírez  
VOCAL: Dr. Héctor Sobol Zaslav  
SECRETARIO: Dr. Joaquin Palacios Alquisira  
1er. SUPLENTE: Q. Rolando A. Barrón Ruíz  
2o. SUPLENTE: Q. Margarita González Terán

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Departamento de Fisicoquímica, División de Estudios de  
Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autó  
noma de México.

SUSTENTANTE:

*María Isabel Gutiérrez Fernández.* \_\_\_\_\_

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Joaquin Palacios A. \_\_\_\_\_

*A la memoria de mi padre*

*A mi madre por sus sacrificios*

*A mi hermana y familiares*

*A mis amigos*

*Al Ing. Enrique Erazo por su ayuda, apoyo y confianza  
lo cual me permitió terminar este trabajo.*

*Al Ing. Alberto Fuentes por su valiosa colaboración.*

*Agradezco al Dr. Joaquín Palacios la  
dirección prestada en esta tesis.*

## INDICE

INTRODUCCION	1
1. ANTECEDENTES	4
2. GENERALIDADES	6
2.1 Microencapsulación	6
2.2 Policondensación interfacial	8
2.2.1 Reacción interfacial sin agitación	10
2.2.2 Reacción interfacial con agitación	12
2.3 Química de la polimerización interfacial	15
2.4 Principales variables que afectan a la polimerización interfacial	15
2.4.1 Velocidad de agitación	16
2.4.2 Disolvente orgánico	16
2.4.3 Detergentes	16
2.4.4 Concentración de reactivos	18
2.5 Descripción de procesos industriales que utilizan la técnica de polimerización interfacial	18
2.5.1 Proceso A	18
2.5.2 Proceso B	19
2.6 Catálisis de transferencia de fase	21
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
3.1 Introducción	23
3.2 Reactivos utilizados	24
3.2.1 Líquidos	24
3.2.2 Sólidos	25
3.2.3 Características del APV y del 2-4D	26
3.3 Preparación del derivado halogenado del 2-4D	26
3.4 Polimerización por condensación (por el método de fusión) entre el 2-4D y el APV	27
3.5 Reacción de polimerización interfacial sin agitación	29
3.6 Reacción de polimerización interfacial con agitación	30

3.7	<i>Variación de la polimerización interfacial, utilizando catalizadores de transferencia de fase</i>	36
4.	CARACTERIZACIÓN	37
4.1	Espectroscopía de IR	37
4.2	Análisis térmico diferencial	38
4.3	Solubilidad	39
4.4	Viscosidades y constantes de Huggins ( $k's$ )	40
4.5	Liberación del 2-4D	48
5.	CONCLUSIONES	52
6.	REFERENCIAS	57
	Apéndice	1

## INTRODUCCION

Este trabajo presenta la posibilidad de síntesis de un herbicida macromolecular (*Ester 2-4D - polialcohol vinílico, APV*) el cual sirva como un sistema de liberación controlada, que minimice la cantidad de herbicida requerido y los efectos ecológicos laterales que presenta una cantidad en exceso del material activo.

En el capítulo 1, se encuentran antecedentes acerca de las síntesis de herbicidas de este tipo. En el capítulo 2, generalidades sobre la polimerización interfacial (como un sistema químico de microencapsulación) y características de ella, - debido a que fue la síntesis utilizada para la reacción de obtención del herbicida, aprovechando las características de - los reactivos utilizados, polialcohol vinílico (APV) soluble en la fase acuosa, *ac. 2-4 Dicloro Fenoxiacético (2-4D)* soluble en la fase orgánica y considerando la facilidad de la - - reacción se pensó en su aprovechamiento en este trabajo.

En la parte experimental, se describen las técnicas para - obtener los polímeros, por los métodos de fusión, interfacial con agitación y sin agitación y se hace una comparación de ellos. También se plantea la posibilidad de mejorar la técnica de polimerización interfacial, utilizando catalizadores de

transferencia de fase, con lo cual se esperaba que mejorara el rendimiento de la reacción, sin embargo no se alcanzó el objetivo a pesar de las variaciones realizadas, como temperatura, tiempo de agitación, concentración del catalizador.

Se describe también la caracterización de los polímeros sintetizados realizada por espectroscopía de IR, solubilidad y - análisis térmico diferencial, así como por viscosidad. Se calcularon también las  $k'_d$  (constantas de Huggins) como una forma comparativa de sus pesos moleculares.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas. Al final está la bibliografía y apéndice, donde se describe - una técnica de fraccionación de polímeros por el método de disolvente - no disolvente, que fue realizada para el APV; también se describe la técnica de obtención de peso molecular promedio por el método de viscosimetría, que se hizo también para el APV.

El trabajo está enfocado hacia el conocimiento de la polimerización interfacial, pues se considera que es un tipo de reacción muy simple y poco utilizada.

## I. ANTECEDENTES

Las preparaciones de herbicida basadas en ácidos fenoxiacéticos clorados usados para la eliminación selectiva de plantas de dicotiledóneas en cosechas de pequeñas plantas de monocotiledóneas son de gran importancia. Los herbicidas más ampliamente usados de este grupo son ácidos 2-4 diclorofenoxiacético (2-4D) y 2-4-5 triclorofenoxiacético (2-4-5 T), sus sales, sus ésteres y otros derivados con compuestos alifáticos y aromáticos. Su actividad biológica y su estabilidad disminuyen principalmente debido a su solubilidad y volatilidad. La solubilidad puede reducirse usando ésteres de ácido fenoxiacético tales como : el butil, isopropil y glicerol ésteres o usando mezclas de ésteres obtenidos por la reacción de alcohol octílico primario con 2-4D<sup>(1)</sup>.

Los ésteres de butilo e isopropilo de 2-4D son de dos a -- cuatro veces más efectivos en hierbas que las sales de sodio de 2-4D.

Sin embargo, tienen la desventaja de presentar una alta volatilidad, en consecuencia de lo cual es posible que los vapores de los herbicidas afecten regiones sembradas con plantas sensitivas al herbicida, adjuntas a aquellas tratadas.

Así la producción de un herbicida altamente eficiente el - cual no presente volatilidad ni solubilidad en agua es de gran interés.

Tomando en cuenta lo anterior, se han obtenido herbicidas - macromoleculares no volátiles, basados en compuestos de 2-4D, esterificados con compuestos de alto peso molecular<sup>(1,2)</sup>, que con tienen grupos hidroxilos y también por transesterificación de - ésteres de alto peso molecular<sup>(1)</sup>.

Los polímeros que han sido utilizados son: polialcohol vi- nílico (APV), poliacetato de vinilo y celulosa acetila- da. . Las variedades de reacciones que se han utilizado son: en estado de fusión (1), en un disolvente (*formamida*) en presen- cia de un catalizador ( $H_2SO_4$ )<sup>(1,2)</sup>.

Se han producido también cápsulas de herbicidas<sup>(2)</sup>; por el mé- todo físico de coacervación con el mismo fin: además de prote- ger el ambiente, el de reducir la cantidad de material utiliza- do y así se habla de "*liberación controlada*", en la cual los - pesticidas, son contenidos en capsulación, en compuestos polimé- ricos, de tal modo que los ingredientes activos son liberados lentamente a una velocidad controlada, sobre un periodo de ti- empo extendido.

La liberación controlada, comparada con medios convenciona- les de aplicación, puede proveer de gran efectividad, econo- mía y seguridad, pero además minimizan efectos ecológicos in- cluyendo daños a otras especies.

Las pruebas de campo realizadas arrojan datos comparativos - que hablan de la efectividad del proceso: 2 lb/acre de aplica- ción ordinaria de 2-4D producen efectividad por un periodo de 2 semanas, si se utiliza la técnica de liberación controlada deberá de aplicarse 1 lb/acre y esta sera efectiva por un pe- riodo de 6 semanas<sup>(3)</sup>.

En este trabajo se trata de producir herbicidas macromole- culares por una síntesis no utilizada anteriormente, ( con es

tos reativos), el objetivo es el de aprovechar que es una -  
reacción de laboratorio muy simple, la cual no requiere de ma-  
terial sofisticado ni de condiciones extremas de presión ni -  
temperatura, además de que se producen cápsulas muy permea-  
bles por lo que el material activo deberá liberarse más fácil-  
mente.

## 2. GENERALIDADES

### 2.1 Microencapsulación

La microencapsulación tuvo sus orígenes en los U.S.A., con un químico llamado Green Barrett, en Dayton Ohio, quien en 1940<sup>(4)</sup> logró un nuevo sistema de impresión, incluyendo en gotas de aceite una base de tinta sin color y recubriendo una segunda hoja de papel con arcilla acídica. Como se muestra en la figura 1.

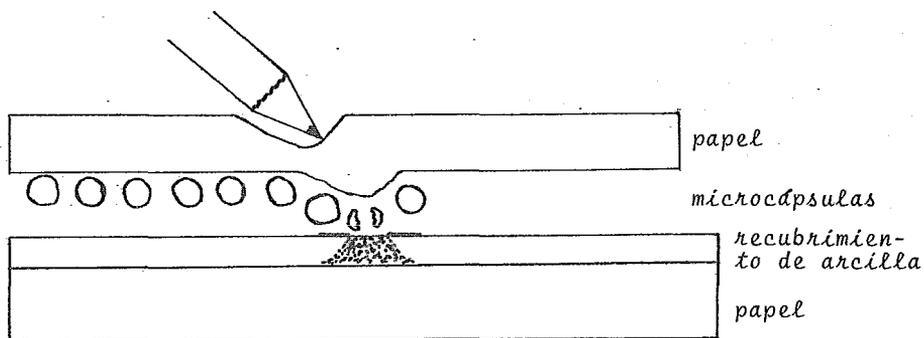


Fig 1. Sistema de encapsulación para impresión. Green Barret

Esto dio la pauta para que se diera un gran impulso a la microencapsulación y se desarrollaran varios procesos. Los cuales se clasifican en: físicos, químicos y mecánicos<sup>(4)</sup>.

Entre los procesos físicos se tiene: la técnica de coacervación, que puede ser de dos tipos: simple y compleja. La diferencia es la presencia de un segundo (o aun un tercer) coloide en los sistemas de coacervación compleja<sup>(4)</sup>.

La coacervación puede ocurrir en soluciones de coloides a través de la adición de sales inorgánicas, dilución, temperatura o cambios de pH en el caso de coacervación compleja<sup>(4)</sup>.

En los procesos de microencapsulación química, la pared de la cápsula se forma in-situ por una reacción de polimerización química<sup>(5)</sup>.

Entre estos métodos está la polimerización por condensación interfacial y la deposición de vapor.

La polimerización interfacial se dio a conocer en 1959, cuando los investigadores de la Du pont, en una reunión de la ACS (*American Chemical Society*) presentaron una demostración en la cual se prepararon películas de nylon ante los asistentes. Esto produjo un gran interés en esta técnica de microencapsulación (más adelante se discutirá esta técnica en detalle).

Las microcápsulas obtenidas por este método son muy permeables; en la figura 2 se ilustra la permeabilidad de microcápsulas de nylon para diferentes disolventes orgánicos<sup>(4)</sup>.

La microencapsulación por deposición de vapor químico (aun no ha sido comercializada) aplicada al recubrimiento de partículas metálicas de alto punto de fusión ha producido interesantes resultados. En el proceso las partículas de combustible nuclear han sido recubiertas con carbón, por condensación de los productos de descomposición térmica de los hidrocarburos.

Los métodos mecánicos de microencapsulación incluyen un pro

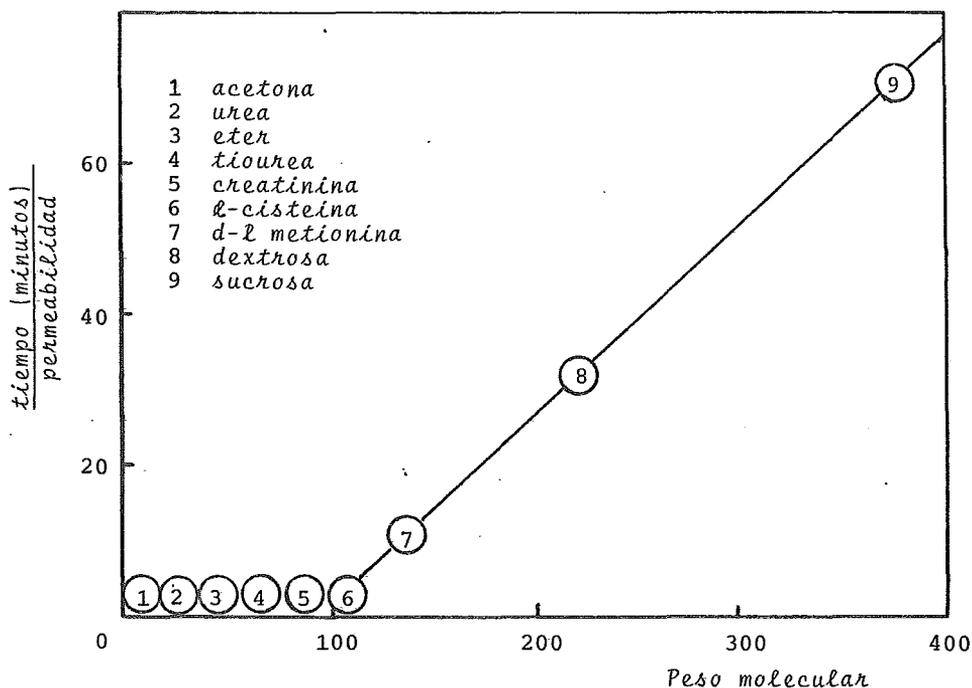


Fig 2. Permeabilidad de microcápsulas de nylon

ceso de centrifugación en el cual el material a encapsular es forzado centrífugamente sobre películas de recubrimiento.

## 2.2 Policondensación interfacial

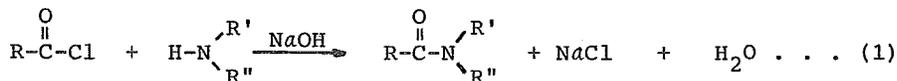


Las policondensaciones se han basado en reacciones orgánicas lentas, reversibles las cuales requieren de elevadas temperaturas y de presiones reducidas para la formación de polímeros. Ejemplos típicos de policondensaciones, la poliamidación y la poliesterificación, han sido producidas, por la técnica -

de polimerización en estado de fusión, a temperaturas arriba de 200°C<sup>(6,7)</sup> utilizando material sellado siendo el tiempo de reacción de varias horas.

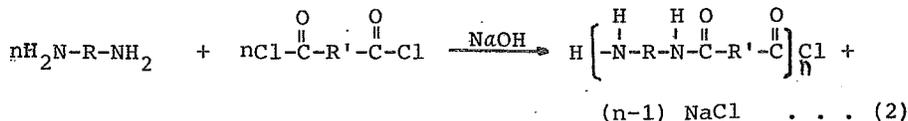
Así, estas reacciones se limitan solamente a compuestos estables bajo las severas condiciones requeridas.

Considerando lo anterior W.P. Morgan<sup>(8)</sup>, investigador de la Du Pont, basandose en la reacción de Schotten-Bauman, de un cloruro de ácido con un compuesto que contenga un átomo de hidrógeno activo (-OH, -NH, -SH), eq.1<sup>(9)</sup>, realizó una reacción de



(donde: R, R', R'' = estructuras orgánicas)

policondensación irreversible utilizando compuestos bifuncionales, a temperatura ambiente y con material de laboratorio simple, eq. 2



En este proceso los dos intermediarios que reaccionan rápidamente se disuelven en un par de líquidos inmiscibles uno de los cuales es de preferencia agua, aunque también se han llevado a cabo reacciones utilizando otros disolventes, en lugar de agua como: etilen glicol, propilen glicol, glicerol. Las ventajas de utilizar agua es que es barata, tiene baja miscibilidad con muchos líquidos orgánicos, es buen disolvente para muchas

diaminas bisfenóxicos y álcalis y para subproductos, como sales.

El sitio donde ocurre la reacción no está muy bien definido, se han realizado varias investigaciones al respecto y las conclusiones varían, Morgan y Kwolek dicen que la reacción ocurre en la fase orgánica<sup>(10)</sup>, Mc Ritchie estudió el sistema cloruro de sebacoil-hexametilen diamina y encontró que la polimerización ocurre en una monocapa en la intercara<sup>(11)</sup>. Otros refieren que la polimerización ocurre en la fase acuosa<sup>(12)</sup>.

En la Tabla 1, se resumen características que contrastan - las técnicas de policondensación a altas y bajas temperaturas.

Existen dos diferentes procesos para realizar este tipo de policondensación uno es el proceso interfacial sin agitación y el otro utilizando agitación.

### 2.2.1 Reacción interfacial sin agitación

Esta reacción se efectúa al poner en contacto los reactivos en las fases correspondientes, debido a la rápida velocidad de reacción con que ocurre, (tienen constantes del orden de  $10^2$  -  $10^6$   $(1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ <sup>(10)</sup>), se forma inmediatamente en la intercara de estas el polímero de interés el cual se extrae manualmente (*jalando continuamente la película*) o mecánicamente con un dispositivo que va enrollando la película. Este tipo de reacción es conveniente para motivos de demostración.

Se han llegado a obtener por este procedimiento polímeros - con pesos moleculares de 5'000 a 20'000<sup>(13)</sup>, intervalo útil en plásticos y fibras del tipo de las poliamidas.

También Akutin y Rodivelora<sup>(14)</sup> reportan haber obtenido poli-hexametilen sebacamida con pesos moleculares arriba de 80 000.

Principales aplicaciones de la polimerización interfacial - sin agitación.

Por este procedimiento los rendimientos no son altos, el nú

TABLA 1. Métodos de polimerización a altas y bajas temperaturas

	Baja Temperatura (Polimerización Interfacial)	Alta Temperatura (Polimerización por fusión)
Intermediarios		
Pureza Equivalencia estequiométrica Estabilidad al calor Estructura	Moderada o Alta A menudo tolera altas desviaciones  No necesaria Amplio intervalo, pero limitado por requerimientos de reactividad	Alta Necesaria  Necesaria Estabilidad térmica y un más bajo requerimiento de reactividad
Condiciones de polimerización		
Tiempo Temperatura Presión Equipo	Varios minutos 0-40°C Atmosférica Simple y abierto	1 - 24 horas Mayor de 200° Alta y baja Especial y sellado
Productos		
Rendimiento Estructura	Bajo y alto Intervalo extremadamente amplio	Alto Limitada por estabilidad y fusibilidad
Sub-productos	Salas	Agua o compuestos orgánicos volátiles

mero de monómeros que han sido polimerizados por esta técnica son pocos y las condiciones son restringidas por la necesidad de formar películas coherentes. Por lo que el valor principal de este tipo de polimerización es el de demostración para el mejor entendimiento de esta técnica.

Sin embargo debido a la forma de producción de la película polimérica se ha utilizado este proceso para la obtención de membranas utilizadas en estudios de ósmosis<sup>(9)</sup>.

De las primeras aplicaciones fue el de la obtención de fibras, ya que los estudios se han hecho principalmente para poliamidas, con la que se ha obtenido mejores resultados es con la poliamida 6-10 (polihexametilen sebacamida)<sup>(9)</sup>.

Mackinney<sup>(9)</sup> ha reportado el uso de policondensación interfacial para obtener gotas encapsuladas (1-5  $\mu$ m en diámetro) de la forma leuco a partir de azul de metileno disuelto en un cloruro de bifenilo y de polvo de fierro magnético en un poli (metil metacrilato) plastisol. Los polímeros que formaron las películas fueron poli (etilen tereftalato) y poli (etilen tereftalamida). Tales productos encapsulados pueden usarse en impresión, copiado y mecanismos magnéticos de registro<sup>(9)</sup>.

### 2.2.2 Reacción interfacial con agitación 3<sup>10</sup>

La agitación no es esencial para la formación del polímero, sin embargo se obtienen altos rendimientos, el polímero así formado es fácilmente aislado por precipitación, los polímeros solubles en la fase orgánica se obtienen por evaporación del disolvente con la ayuda de un precipitante. El polímero es aislado, lavado y secado.<sup>(9)</sup>

En este tipo de reacción, intervienen otros factores para la producción del polímero como: la velocidad de agitación, adición de detergentes y el disolvente.

En la tabla 2 se muestran los factores que influyen en las reacciones de polimerización interfacial con agitación y sin agitación.

TABLA 2. Factores que influyen en las policondensaciones interfaciales

Variable	Sistema sin agitación	Sistema con agitación
Resistencia de la película polimérica	Necesaria	No necesaria
Pureza	Importancia moderada	Más importante
Velocidad de reacción	Alta	Puede ser bastante baja
Relación de concentraciones	Importante	Importante
Equivalencia de reactivos	No reconocible (sólo local)	Más sensitiva
Solvente orgánico	Debe ser inerte y producir película resistente	Amplia selección
Velocidad de agitación	Cero	De preferencia alta
Detergente	-----	Ayuda a la agitación y cambia las condiciones para una polimerización.

Principales usos de la polimerización interfacial con agitación.

El proceso de la policondensación interfacial con agitación tiene la más grande utilidad en la preparación de polímeros de todo tipo en forma de masa. Estos pueden ser obtenidos como polvos o pueden transformarse por los procesos convencionales en películas, fibras, recubrimientos y objetos moldeados.

Debido a que los procesos a baja temperatura permiten la preparación de polímeros con propiedades como la infusibilidad, insolubilidad o inestabilidad térmica, el proceso debe ser adaptado al producto que se desea obtener.<sup>(9)</sup>

Entre los polímeros obtenidos por este método están los poliuretanos<sup>(15)</sup>, (biscloroformatos con diaminas), poliamidas<sup>(16)</sup>,

polisulfonamidas<sup>(17)</sup> y poliureas se han sintetizado a partir de diaminas con cloruros de ácido dicarboxílico, cloruro de disulfonilo y fósforo, polifenil ésteres y politiol ésteres<sup>(18,19)</sup> se han preparado a partir de cloruros de diácido con difenoles y tioles. 3'

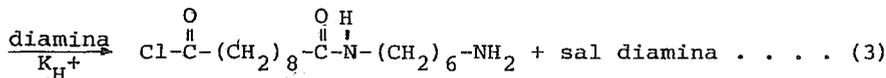
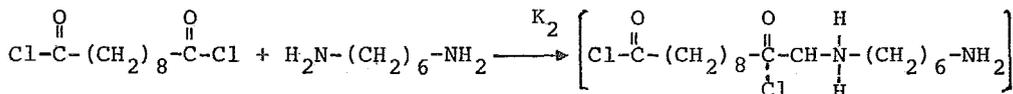
En la tabla 3 se resumen algunos de los grupos funcionales antes mencionados.

TABLA 3. Tipos de polímeros sintetizados por polimerización interfacial

Polímero	Estructura de la unión en el polímero	Grupos reactivos en los intermediarios
Poliamida	$-N-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$	$\begin{array}{l}   \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ -N- H + Cl-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}- \\ \text{diamina} \qquad \text{cloruro de di} \\ \qquad \qquad \qquad \text{carbonilo} \end{array}$
Poliuretano	$-N-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$	$\begin{array}{l} - O-H + O=C=N- \\ \text{bisfenol} \qquad \text{di-isocianato} \end{array}$
Polisulfonamida	$\begin{array}{c} H \quad O \\   \quad    \\ -N-S- \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{l}   \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ -N-H + Cl-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}- \\ \text{diamina} \qquad \qquad \qquad    \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad O \\ \text{cloruro de} \\ \text{disulfonilo} \end{array}$
Poliéster	$-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$	$\begin{array}{l} -O-H + Cl-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}- \\ \text{bisfenol} \qquad \text{cloruro de} \\ \qquad \qquad \qquad \text{dicarbonilo} \end{array}$
Policarbonato	$-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O$	$\begin{array}{l} -O-H + Cl-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-Cl \\ \text{bisfenol} \qquad \text{fósforo} \end{array}$
Polisulfonato	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-S- \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{l} -O-H + Cl-\overset{\text{O}}{\parallel}{S}- \\ \text{bisfenol} \qquad \text{cloruro de} \\ \qquad \qquad \qquad    \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad O \\ \text{disulfonilo} \end{array}$

### 2.3 Química de la polimerización interfacial (4)

La química de la policondensación interfacial es muy simple<sup>(9)</sup> una reacción típica se muestra en la ec. 3 (un cloruro de diácido y una diamina).



donde:  $K_H^+ > K_2 > K_{\text{mezcla reactiva}}$        $K = \text{constante de equilibrio}$

Se cree que reaccionan por un desplazamiento bimolecular  $\text{SN}_2$ , para formar una amida protonada a partir de la cual un protón es rápidamente eliminado en presencia de más base.

El protón aceptor, es un grupo amina en una molécula de diamina o el final de una cadena oligómera. El agua también podría actuar como el protón acarreador. La amina puede ser regenerada en la fase acuosa por el uso de una base inorgánica.

### 2.4 Principales variables que afectan a la polimerización interfacial (5)

Aunque la reacción de polimerización interfacial sea en sí simple, existen algunas variables que se deben tomar en cuenta, entre las principales están: el disolvente orgánico, la concentración de reactivos, los detergentes, la velocidad de agitación.

#### 2.4.1 Velocidad de agitación

Se ha demostrado que a mayores velocidades de agitación (en la polimerización interfacial con agitación) se obtienen polímeros de mayor peso molecular<sup>(8)</sup>.

#### 2.4.2 Disolvente orgánico

También el disolvente orgánico es muy importante ya que - - afecta otros factores tales como el potencial de partición de los reactivos, la velocidad de reacción, la solubilidad, el hinchamiento o la posibilidad del crecimiento del polímero. Los solventes orgánicos inmiscibles con agua e inertes a los reactivos intermediarios son bastante satisfactorios para la polimerización interfacial. Según Eareckson<sup>(15)</sup> un mejor disolvente para el polímero, produce pesos moleculares más elevados. En otros artículos se dice con respecto al disolvente orgánico - que solamente se observa un pequeño cambio en el peso molecular cuando se prueban diferentes disolventes<sup>(13)</sup>.

Para los copolímeros aromáticos de bisfenol A y ácido ortoftálico, se probó que con un mal disolvente se alcanza un - mayor peso molecular<sup>(20)</sup>.

#### 2.4.3 Detergentes

Algunos detergentes pueden ser adicionados a las reacciones, pero éstos deben agregarse en poca cantidad para evitar que - reaccionen con los intermediarios y se formen reacciones laterales que entorpezcan la reacción interfacial.

El objeto del detergente es ayudar a que halla una mejor - mezcla de los reactivos y la reacción se lleve a cabo con un al

to rendimiento.

El efecto del tensoactivo es el de reducir la tensión superficial.

Esta propiedad explica la emulsificación con la simultánea producción de una gran superficie, lo cual permite que el contacto entre los reactivos se realice<sup>(21)</sup>.

Los tensoactivos o agentes de superficie activa se clasifican en: aniónicos, catiónicos y no iónicos, según la carga que posean en la parte que presenta actividad de superficie.

Algunos ejemplos se encuentran en la tabla 4.

TABLA 4. Clasificación de tensoactivos ..

Aniónicos	Porción con actividad de superficie
Estearato de sodio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}^-$
Oleato de sodio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}^-$
Cationicos	
Clorhidrato de lauril amina	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+$
No iónicos	
Oxidos de polietileno, como	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_8\text{OH}$

Entre los detergentes que se han probado para la reacción de polimerización interfacial se encuentran: Tritón X 10, del tipo polyoxietileno, MP-189, que es la sal de sodio de una fracción

de keroseno sulfonado y Duponol ME (lauril sulfato de sodio), perteneciente al tipo aniónico<sup>(20)</sup>.

El que mejor resultado ha producido es el de lauril sulfato de sodio en un 0.2 %<sup>(8)</sup>.

#### 2.4.4 Concentración de reactivos

Para la reacción de polimerización interfacial no es muy importante una equivalencia estequiométrica de reactivos, para que ocurra la reacción pero para muchas polimerizaciones se ha encontrado que hay una relación de concentración de reactivos que es óptima en la fase orgánica a la concentración de reactivos en la fase acuosa para la producción de polímeros de elevado peso molecular<sup>(11)</sup>.

#### 2.5 Descripción de procesos industriales que utilizan la técnica de polimerización interfacial

Las técnicas antes descritas sobre la microencapsulación, han sido extendidas hacia la industria con excelentes resultados y así las principales compañías industriales, interesadas en los procesos de microencapsulación se han dedicado a la investigación de éstos.

Se describen brevemente dos de los procesos diseñados por Pennwalt Corporation debido a que se emplea la técnica de polimerización interfacial.

##### 2.5.1 Proceso A<sup>(22)</sup>

Inicialmente el primer intermediario es dosificado al interior del segundo líquido el cual es no reactivo y contiene al segundo componente de la microcápsula.

En este proceso se forman gotas secuencialmente y en forma continua las cuales se transforman en cápsulas, que se colectan al final.

Primero se producen gotas con uno de los dos líquidos inmiscibles, el cual contiene uno de los dos intermediarios, y se inyecta dentro de un dispositivo donde se encuentra el otro líquido (que contiene el otro reactivo), estos dos líquidos son transportados juntos y es cuando se produce la policondensación interfacial al contacto de los dos líquidos inmiscibles.

El material empleado es de vidrio (un inyector, una columna donde corren los dos líquidos, los recipientes que los contienen).

La solución que va a ser encapsulada tiene la siguiente composición:

Tolueno (ml)	200
Cloruro de sebacoilo, g	13
Cloruro de azeloylo, g	37
Tricloruro de trimetilo, g	12

Esta es una solución de tipo aceitoso.

La segunda solución contiene:

Agua destilada, ml	2 000
Dietilentriamina, g	200
Carbonato de sodio monohidratado, g	50

El polímero producido fue una poliamida tipo nylon.

### 2.5.2 *Proceso B* <sup>(23)</sup>

Un intermediario incluye un reactivo polifuncional para la reticulación en el policondensado.

El proceso consiste nuevamente en la condensación interfacial de intermediarios orgánicos, utilizando dos líquidos inmiscibles.

Se establece al principio una dispersión física de uno de los líquidos que contiene a uno de los intermediarios (se ayuda con un agente dispersante) con el otro líquido al cual no se le ha adicionado el otro intermediario.

Después se adiciona el otro intermediario al segundo líquido con agitación.

Al menos uno de los dos intermediarios puede constar de un reactivo polifuncional, el cual debe ser complementario y efectivo para la reacción de reticulación con el otro. Este debe tener al menos tres grupos reactivos que pueden ser: aminas, hidróxi, isocianato y grupos  $\text{SOCl}_2$  y  $-\text{CO}-\text{Cl}$ .

Los aparatos utilizados son: un reactor de un litro, un recipiente de tipo convencional equipado con entradas para embudos de adición y con agitación.

La composición de reactivos fue:

En un recipiente:

300 ml de solución de Elvanol acuosa 0.5 %

En el primer embudo:

75 ml de xileno  
0.2 g de colorante rojo (Du pont)  
12 g de cloruro de sebacoilo  
3 ml de tricloruro de trimezoilo

En el segundo embudo:

50 ml de agua destilada  
12 g de etilen diamina (0.2 ml)  
4.65 g de 1,3,5 trihidrocloruro de ben-  
centriamina (0.02 mol)  
2.4 g de hidróxido de sodio  
10 g de carbonato de sodio, monohidratado

Durante la adición del contenido del primer embudo, la mezcla se agitó vigorosamente para formar gotas visibles, la agitación fue disminuyendo hasta completar la adición. Esta siguió siendo lenta durante la segunda adición la cual se efectuó rápidamente y se formó la encapsulación de las gotas por policondensación, después el contenido del recipiente se dejó en reposo por dos horas, para consolidar la estructura de la poliamida en las cápsulas. La mezcla se filtró y las cápsulas resultantes fueron lavadas en acetona y después secadas.

El producto consistió de cápsulas de pared firme de aproximadamente 1 mm de diámetro.

## 2.6 *Catálisis de transferencia de fase*

No existe una terminología uniforme para este método, Brånstrom<sup>(24)</sup> propuso el término "alquilación extractiva", para el caso específico de alquilación en la presencia de cantidades molares de catalizador, también le llaman extracción par-ion en química orgánica preparativa.

Makosza<sup>(24)</sup> emplea expresiones tales como "alquilación catalítica" y "desarrollo catalítico de dihalocarburos".

El término más ilustrativo es el de "catálisis de transferencia de fase" introducido por C. M. Starks.

Starks<sup>(12)</sup> define la catálisis de transferencia de fase "como el proceso en el cual la reacción de policondensación se lleva a cabo por el uso de pequeñas cantidades de un agente el cual transfiere un reactivo a través de la interfase a la otra fase, así la reacción se lleva a cabo".

El agente de transferencia de fase no se consume sino realiza la función de transporte.

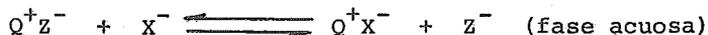
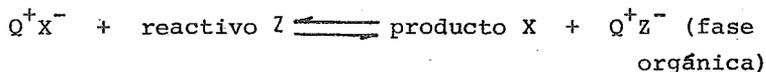
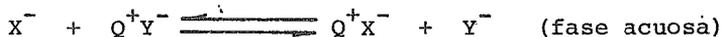
Los agentes de transferencia de fase para que actúen tienen que ser solubles en la fase acuosa. Aquéllos más convenientes son los que se solubilizan completamente en la fase orgánica de la mezcla de la reacción<sup>(25)</sup>.

Los agentes de transferencia más comunes son las sales de tetraalquil fosfonio y tetraalquilamonio, el reactivo que es transferido es invariablemente una especie aniónica.

Las sales que contienen grupos fenil, alil y bencil son a menudo inestables bajo las condiciones de la reacción.

Los compuestos cuaternarios que contienen grupos metilo y uno o dos grupos grandes alquilo son difíciles de usarse debido a que promueven la formación de emulsiones estables<sup>(26)</sup>.

Las reacciones de la catálisis de transferencia de fase se pueden representar por las siguientes ecuaciones:



donde:  $X^-$  puede ser  $OH^-$ ,  $CN^-$  ó Haluro

$Q^+Y^-$  es la sal cuaternaria

(si  $Y^-$  y  $X^-$  son el mismo anión el primer equilibrio no se aplica)

Los reactivos Z pueden ser un compuesto simple con un grupo desplazante, por ejemplo un haluro de alquilo o varios productos de los cuales uno incorporará el grupo  $X^-$ , por ejemplo el agua cuando  $X^-$  es un ión hidróxido<sup>(12)</sup>.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 *Introducción*

En este capítulo se describen las técnicas para la síntesis desarrolladas, así como una información de los reactivos utilizados y la caracterización de los productos que se obtuvieron.

Se procedió primero a la preparación del derivado clorado - del ácido 2-4D, a partir del cloruro de tionilo y del ácido - 2-4D de acuerdo con Vogel<sup>(23)</sup> para después efectuar la esterificación con el alcohol polivinílico (APV).

El peso molecular promedio del APV 75 % hidrolizado, se tomó como 32 120, ya que fue determinado en otro trabajo anterior<sup>(2)</sup>.

El peso molecular del APV 99 % hidrolizado se determinó por viscosimetría (en el apéndice viene descrito el método).

### 3.2 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados tanto para efectuar las reacciones como para la caracterización de los productos fueron:

#### 3.2.1 Líquidos

Benceno (libre de tiofeno) de técnica química.

Reactivo analítico (no requirió de purificación)

$C_6H_6$  PM 78.11

Agua destilada.- Proporcionada por el laboratorio de físico química.

Cloruro de Tionilo, de Merck

Para síntesis 99 % puro (por lo tanto no necesitó de redestilación)

$SOCl_2$  PM 118.97

$d_{20^\circ/4^\circ} = 1.634 - 1.637$

Dimetilformamida, de Baker

Reactivo analítico (no necesitó de purificación)

$HCON(CH_3)_2$  P.M. 73.095

$d_{25^\circ C} = 0.947$  (g/ml)

Alcohol etílico absoluto, de Baker

al 99.8 % (no necesitó de purificación)

$CH_3-CH_2-OH$  P.M. 46

Benciltrimetil amonio hidroxilo, de Merck

para síntesis (no necesitó de purificación)

$C_6H_5-CH_2-N(CH_3)_3OH$

Bromuro de n-hexadecil trimetil amonio, de Chemische Fabrik Puro, (no requirió purificación)

Para las solubilidades que se reportan en este trabajo se utilizaron disolventes grado reactivo analítico y disolventes purificados por destilación fraccionada en el laboratorio.

### 3.2.2 Reactivos sólidos

Acido 2-4 diclorofenóxiacético, de Eastman Organic Chemicals  
Práctico, para propósitos químicos

$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$  P.M. 221.04  
p.f. 138°C

Alcohol polivinílico, de Química Hoeschst de México, S.A.  
Vinarol D.T.

75 % hidrolizado  
PM 32 120

Alcohol polivinílico, de Baker  
99-100 % hidrolizado

### 3.2.3 Algunas características del APV y del 2-4D por ser las materias primas básicas de los productos obtenidos

#### 3.2.3.1 Características del 2-4D

Nombre químico: ácido 2-4 diclorofenoxiacético

Nombre común: 2-4D

Otros nombres: Hedonal, Trinoxol

p.f. 138°C

punto de ebullición 160°C a 0.4 mm de Hg

Características físicas: sustancia blanca cristalina

Solubilidad: a 20°C, 540 mg del ácido se disuelven en un li-  
tro de agua; solubilidad a 25°C en 100 g de va-  
rios disolventes: en alcohol etílico 130 g, en éter  
243 g, en tolueno 0.67 g, en n-heptano 0.11 g

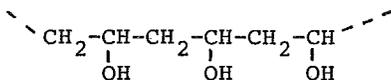
Es altamente soluble también en benceno, tetracloruro de -  
carbono, o acetona y tetra y penta cloroetanos.

La constante de disociación del 2-4D es  $23 \times 10^{-4}$   
Toxicidad LD<sub>50</sub>(rat) 370 mg (ácido)/Kg,<sup>(27)</sup>

### 3.2.3.2 Características del APV

Nombres: Vinarol; Vinol; Vinnarol

El monómero de APV no existe.



Los polvos de alcohol polivinílico van de blanco a color crema, se reblandecen a aproximadamente 200°C, con descomposición. El alcohol polivinílico comercial tiene diferentes contenidos de grupos acetilo residual y por consiguiente diferente viscosidad característica.

El alcohol polivinílico es esencialmente soluble en agua fría y caliente.

Usos.- En la industria de los plásticos, en compuestos moldeados, revestimiento de superficies, películas resistentes a la gasolina, en cosméticos y otros más<sup>(28)</sup>.

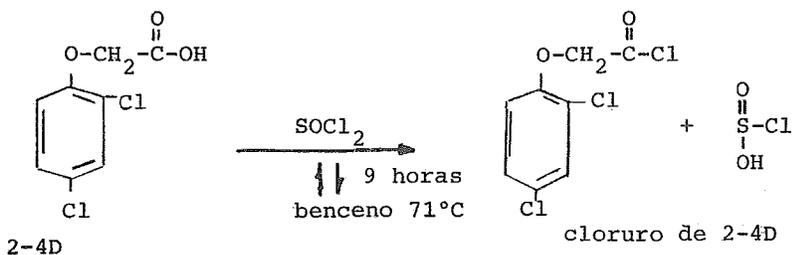
### 3.3 Preparación del derivado halogenado del 2-4D

En un matraz de bola de 2 bocas de 500 ml, se colocaron 10 g de 2-4D, en benceno y se calentó manteniendo reflujo a la temperatura de ebullición del benceno (71°C) suministrándole agitación al sistema; una vez que se hubo disuelto el 2-4D se procedió a adicionarle 15 ml de cloruro de tionilo, lentamente en un embudo de adición. Durante la operación se co -

có en la parte superior del refrigerante una trampa de  $\text{CaCl}_2$ , por medio de ella se observó el desprendimiento de vapores ácidos usando un papel pH humedecido que se colocaba en la parte posterior de ésta, durante 9 hrs aproximadamente se calentó.

Después de este tiempo, se evaporó en un rotavapor el benceno y el  $\text{SOCl}_2$  en exceso, hasta obtener el derivado clorado - del 2-4D, el cual es un líquido amarillento, de aspecto aceitoso, este producto se hidroliza rápidamente, así que hay que - mantenerlo muy bien tapado.

La reacción que ocurre es la siguiente:



### 3.4 Polimerización por condensación (por el método de fusión) entre el 2-4D y APV

En un matraz de bola de 100 ml se colocaron 7.8 g de 2-4D y 2 g de alcohol polivinílico (APV), se puso el matraz en posición de reflujo, suministrándole agitación al matraz con una barra magnética.

Al sistema se le pasó corriente de  $\text{N}_2$ , y la temperatura se fué elevando lentamente hasta llegar a  $190-200^\circ\text{C}$ . El tiempo de reacción fué de aproximadamente 9 hrs. El producto resultante fue una masa amorfa café, la cual se molío en un mortero para dar un polvo.

El producto fué identificado por espectroscopía de infrarrojo

jo. Las bandas que se consideraron para su identificación fueron las del grupo carbonilo del éster, desaparición de la banda de OH .

El espectro correspondiente a éste compuesto es el mostrado en la figura 3 , y se encuentra al final del capítulo 4.

### 3.5 Reacción de polimerización interfacial sin agitación (6)

El cloruro de 2-4D (0.7 ml) , se colocaron en 100 ml de benceno; la fase acuosa se preparó con 0.3 g de APV en 50 ml de agua, se ayudó a su disolución con calentamiento, después se colocaron 0.6 g de Na OH.

En un vaso de precipitado de 250 ml se puso la fase acuosa y después cuidadosamente la orgánica. Se dejó un tiempo y se observó que en la intercara se formaba la película de polímero; así que por medio de una varilla de vidrio se fue separando la película formada, ésta se siguió formando hasta que uno de los dos reactivos se consumió, figura 4.

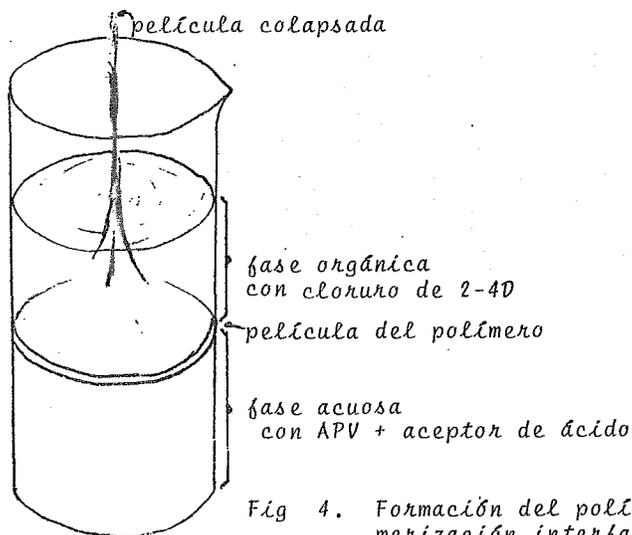
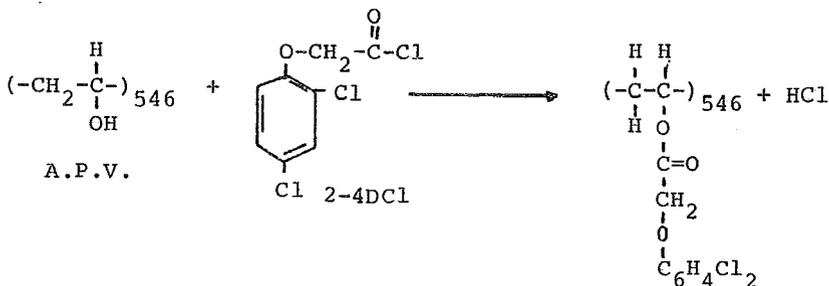


Fig 4. Formación del polímero por polimerización interfacial sin agitación

Esta película se lavó con agua destilada y se secó.  
 Se utilizó espectroscopía de IR, para identificarla.  
 Su espectro corresponde a la figura 5.

La reacción que ocurre es:



### 3.6 Reacción de polimerización interfacial con agitación (7)

En un vaso de precipitados de 100 ml, se colocaron 0.7 ml del derivado clorado del ácido 2-4D con 100 ml de benceno.

En otro vaso se colocó la fase acuosa, formada de 50 ml de agua destilada y 0.3 g de APV, se ayudó a su disolución con agitación y calentamiento, después se le agregaron 0.6 g de aceptor de ácido.

Se vació la fase orgánica sobre la acuosa y se agitó por media hora, después de esto queda una emulsión, la cual se coloca en un embudo de separación y se espera un rato para que se separen ambas fases.

Una vez que estuvieron completamente separadas las fases se pusieron en vasos diferentes y a cada uno de ellos se le agregaron 25 ml de pentano, y se les aplicó agitación; el objeto de esto es ayudar a precipitar el polímero formado en la fase orgánica; y en la fase acuosa para ver si existe alguna cantidad de polímero.

Después fue evaporado el solvente de ambas fases y lavado y secado el residuo.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por I.R.  
Se observó que en la fase acuosa no se obtuvo el polímero.

Los espectro de I.R. del producto corresponde a la - - -  
fig 6.

Además se hicieron reacciones variando los aceptores de ácido para ver las modificaciones que había en los polímeros sintetizados al usar diversos aceptores de ácido, se utilizaron  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La caracterización de estos polímeros se da en el siguiente capítulo.

Se realizó una síntesis del éster 2-4D - APV, con un APV al 100 % hidrolizado, para ver el resultado de éste, utilizando -  $\text{Na OH}$  como aceptor de ácido.

Su espectro se encuentra al final del capítulo 4.

*Cálculo de rendimientos en por ciento en peso y en por ciento en moles para la polimerización por fusión \**

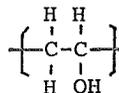
A. Rendimiento en % en peso.

(El peso molecular del APV fue determinado por viscosimetría (2), el método aparece en el apéndice).

Datos:

$$\text{PM}_{\text{APV}} = 32\ 120$$

$$\text{PM}_{\text{monómero APV}} = 44.048$$



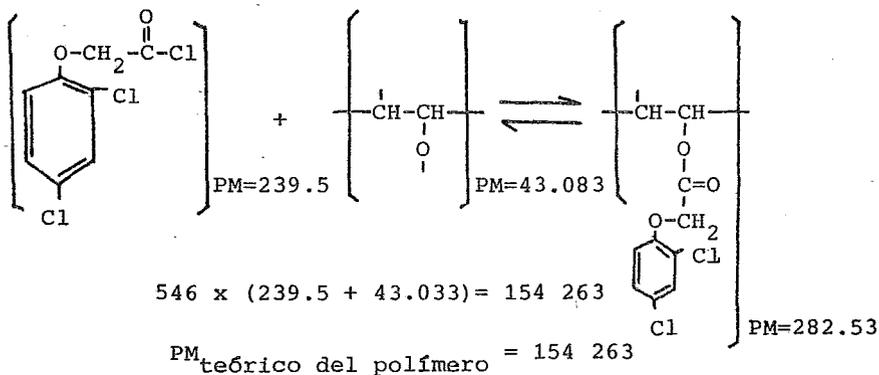
$$\text{Grado de esterificación} = \text{GE} = \frac{32\ 120}{44.048} = 729.2$$

Como está el APV al 75 % hidrolizado:

$$729.2 \times 0.75 = 546$$

$$\text{°° GE}_{\text{teórico}} = 546$$

Peso molecular teórico del éster



$$32\ 120 - 154\ 263$$

$$2 - x$$

$$x = 9.6\ \text{g}$$

Se obtuvo 6.08 g entonces:

$$9.6\ \text{g} - 100\ \%$$

$$6.08\ \text{g} - x$$

$$x = 63\ \% \text{ rendimiento en peso}$$

B. Rendimiento en moles

$$32\ 120\ \text{g} - 1\ \text{mol}$$

$$2\ \text{g} - x$$

$$x = 6.2 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Se obtuvieron 6.08 g, entonces:

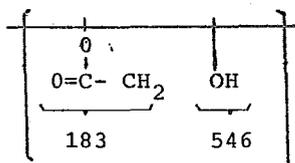
$$n = \frac{g}{PM} = \frac{6.08}{154\ 263} = 3.9 \times 10^{-5}$$

$$6.2 \times 10^{-5} \text{ M} - 100 \%$$

$$3.9 \times 10^{-5} \text{ M} - x \quad x = 63 \% \text{ rendimiento en moles}$$

Rendimiento global, considerado el 25 % del APV que esta acetilado.

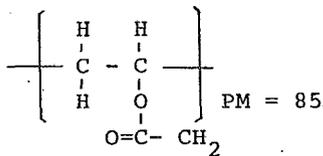
Cadena de APV



G. E al 100 % = 729

$$729 - 546 = 183$$

G. E al 75 % = 546



$$PM_{\text{global}} = 154\ 263 + 183(85) = 169\ 818$$

A.- Rendimiento en peso

$$32\ 120 \frac{\text{g}}{\text{g mol}} \text{ ——— } 169\ 818 \text{ g/g mol}$$

$$2 \text{ g} \text{ ——— } x$$

$$x = 10.57 \text{ g}$$

$$10.57 \text{ g} \text{ ——— } 100 \%$$

$$6.08 \text{ g} \text{ ——— } x$$

$$x = 57.52 \%$$

B.- Rendimiento en moles

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{10.57}{169 \ 818} = 62.24 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Como se obtuvieron 6.08 g, entonces:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{6.08}{169 \ 818} = 35.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$62.24 \times 10^{-6} \text{ M} \text{ ——— } 100 \%$$

$$35.8 \times 10^{-6} \text{ M} \text{ ——— } x \qquad x = 57.51 \%$$

Nota: Los cálculos para otras reacciones de polimerización se hicieron en la misma forma, por simplicidad no se incluyen, - pero los resultados se dan en la tabla 5.

TABLA 5. Rendimientos y grados de esterificación, usando APV 25 % acetilado

Reacción	Aceptor de ácido	% en peso	% en moles	% global en peso	% en moles global	grado esterificación
Fusión		63	63	57	57	343
Interfacial sin agitación		14	14	13	13	76
Interfacial con agitación	NaOH	64	62	58	58	349
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	55	54	50	50	300
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	47	49	44	44	256
	NH <sub>4</sub> Cl	27	28	24	24	147

3.7 *Variación de la reacción de polimerización interfacial, utilizando catalizadores de transferencia de fase*

La técnica seguida fue la misma descrita anteriormente, sólo que aquí en la fase acuosa se puso un catalizador de transferencia de fase para ver su efecto sobre el rendimiento y la velocidad de reacción.

Cuando se realizó la caracterización del producto se observó que en la fase acuosa queda el APV sin reaccionar y en la fase orgánica queda el derivado halogenado, el cual solidifica al evaporar el disolvente.

Se hicieron variantes al sistema, para ver si se podía llegar a las condiciones óptimas y así se probaron 3 catalizadores de transferencia a 2 diferentes concentraciones variando el tiempo de agitación, sin embargo no se obtuvo el producto deseado.

Las formulaciones probadas se muestran en la Tabla 6.

TABLA 6. *Formulaciones con diferentes catalizadores de transferencia de fase*

Catalizador	conc. %	Tiempo de agitación	
		30 min	24 hrs
Hidroxi-bencil } Trimetilamonio }	1 2	- -	- -
Bromuro de } n-hexadecil } Trimetilamonio }	1 2	- -	- -
Tri-fenil fosfina } }	1 2	- -	- -

Nota: Las líneas horizontales indican la no formación de producto.

## 4. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS SINTETIZADOS

### 4.1 Espectroscopía de I. R.

Primero se obtuvieron los espectros del APV y del 2-4D para - realizar la comparación con los productos sintetizados, se encuentran al final del capítulo.

Los espectros fueron realizados en un Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 337.

Las bandas consideradas fueron:

Para APV;

banda ancha de OH	3 500 - 3 200	cm <sup>-1</sup>
banda del grupo CH <sub>2</sub>	3 100 - 3 050	cm <sup>-1</sup>

Para 2-4D:

bandas del anillo aromático:

3 100 - 3 000	uniones C-H del aromático
2 000 - 1 650	sobretonos y bandas de combinación de la vibración de deformación C-H
1 600 - 1 450	de las uniones C=C del esqueleto
1 300 - 1 100	de las uniones C-H
900 - 400	vibraciones fuera del plano Ar-H (influencia de la sustitución)

1 740 del grupo carbonilo  
3 000 banda ancha del OH del ácido

Para los productos sintetizados ésteres, se tomaron en cuenta las bandas del grupo éster en  $1735\text{ cm}^{-1}$  y bandas intensas en  $1\ 200 - 1\ 100$  y desaparición de la banda ancha en  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$  - principalmente. Los espectros correspondientes a los polímeros sintetizados se encuentran al final del capítulo.

#### 4.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

Se analizó el comportamiento térmico del APV y del éster - del 2-4D, para hacer una comparación de las características - térmicas de los polímeros. El análisis térmico diferencial - (ATD) se realizó en un calorímetro Perkin Elmer Mod DSC 1B, a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la figura 7 se encuentran los termogramas de los productos mencionados anteriormente, donde se puede observar la temperatura a la que ocurre cada evento térmico, éstas son:

Temperatura de transición vítrea (TG), temperatura de fusión (TF) y temperatura de descomposición (TD).

Los valores para cada uno de los productos son:

Para el APV:

TG	$63^\circ\text{C}$
TF	$192^\circ\text{C}$
TD	$314^\circ\text{C}$

Para el 2-4D - APV:  
(polimerización interfacial/  
agitación/ NaOH)

TG	$33^\circ\text{C}$
TF	$149^\circ\text{C}$
TD	$271^\circ\text{C}$

La diferencia en las temperaturas a las que ocurren los eventos térmicos en el éster son inferiores en todos los casos a -

las temperaturas de los eventos para el APV. Esto se debe a el tamaño del ácido reaccionante que interviene en la formación - del éster, disminuyendo la cristalinidad del APV.

### 4.3 Solubilidad

Las pruebas de solubilidad del éster sintetizado fueron realizadas cualitativamente, se colocó aproximadamente 0.1 g de - polímero en 20 ml de disolvente, en tubos de ensaye de 25 ml, después de una semana se vieron los resultados, los cuales se dan en la Tabla 7.

TABLA 7. Pruebas de solubilidad

Disolvente	S	NS	H
Acetato de etilo			*
Acetona			*
Acetonitrilo			*
Agua		*	
Benceno			*
Cloroformo			*
Dioxano			*
Etanol		*	
Eter		*	
Formaldehído		*	
Formamida		*	
Metanol		*	
Metilciclohexano		*	
NNDimetilformamida	*		
Piridina	*		
Tetrahidrofurano			*
Tolueno			*
Xilol			*

S = soluble      NS = no soluble      H = se hincha

La selección de los disolventes se hizo en base a la disponibilidad de los mismos en el laboratorio.

#### 4.4 Obtención de las viscosidad reducida de los polímeros sintetizados y de la constante de Huggins ( $k'$ )

De acuerdo con Huggins<sup>(31)</sup>, la constante que él propuso ( $k'$ ) es una medida indirecta del tamaño, forma y propiedades cohesivas entre las moléculas de solvente y polímero.

Así la ecuación de fuerza friccional de Stokes, que involucra a la viscosidad:

$$F = 6\pi \eta a \mu \dots (1)$$

donde:

F = fuerza friccional, g cm/seg<sup>2</sup>

$\eta$  = viscosidad, g/cm.seg

a = tamaño de la partícula, cm

$\mu$  = velocidad, cm/seg

debe de escribirse:

$$F = 6\pi k' \eta a \mu \dots (2)$$

donde:

$k'$  es la constante que involucra las interacciones antes mencionadas

Así para representar la variación, de la viscosidad, con la concentración para soluciones se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} (1 + k' \eta_{sp}) \dots (3)$$

donde:

$\eta_{sp}$  = viscosidad específica, dl/g

c = concentración, g/dl

k' = constante de Huggins

que puede escribirse como:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} + k' \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0}^2 c + \text{terminos de potencias superiores en c. . . (4)}$$

para soluciones diluidas, los términos de alto grado en c, - pueden despreciarse.

Así se determinaron las constantes de Huggins para los polímeros sintetizados, midiendo la viscosidad intrínseca, con el procedimiento usual, con un viscosímetro de Ostwald K50, (el - procedimiento se describe en el apéndice).

Los datos de viscosidad como una función de la concentración se extrapolan a dilución infinita, por medio de la ec. de Huggins, antes descrita que a su vez puede escribirse como:

$$\eta_{red} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \dots (5)$$

donde:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \text{viscosidad reducida, dl/g}$$

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} = \text{viscosidad intrínseca, dl/g}$$

Como la ecuación tiene la forma de una recta del tipo:

$$y = m x + b$$

por tanto

$$k' [\eta]^2 = m$$

despejando k' tenemos:

$$k' = \frac{m}{[\eta]^2}$$

Entonces, a partir de las rectas de  $\eta_{red}$  vs.  $c$  se obtuvieron las pendientes y la  $[\eta]$  de ahí se puede conocer  $k'$ .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

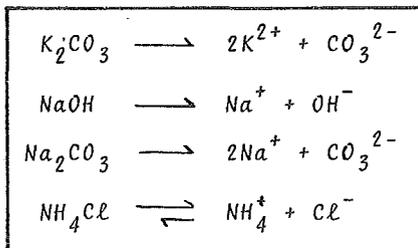
TABLA 8. Valores de  $[\eta]$  y  $k'$  para polímeros esterificados con diferentes aceptores de ácido

Aceptor de ácido	$[\eta]$ (dl/g)	$k'$ (adimensional)
$K_2CO_3$	1.1274	13.57
NaOH	0.9900	3.78
$Na_2CO_3$	0.2510	151.2
$NH_4Cl$	0.1828	45.56

Variación del P.M.  $K_2CO_3 > NaOH > Na_2CO_3 > NH_4Cl$

En la Tabla 9, se encuentran las reacciones de disociación de los aceptores de ácido utilizados, los 3 primeros por ser electrolitos fuertes se encuentran completamente disociados, y

TABLA 9. Reacciones de disociación de los aceptores de ácido



podrán aceptar el protón que se desprende de la reacción más fácilmente que el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Como puede observarse de la tabla 8, se obtiene un producto con mayor peso molecular que cuando el medio es básico; cuando se tiene un medio ligeramente ácido ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), la reacción se lleva a cabo, pero con un peso molecular menor.

La relación del peso molecular con la  $[\eta]$  se obtiene a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Staudinger:

$$[\eta] = kM^a$$

donde:

$[\eta]$  = viscosidad intrínseca  
 $k, a$  = constantes para cada polímero y disolvente

$k$  y  $a$ , se obtienen a partir de una gráfica doble logarítmica de viscosidad intrínseca Vs. peso molecular, tales gráficas son usualmente líneas rectas. Para muchos sistemas el valor de  $a$  cae entre 0.5 y 0.8.

El valor para  $k$  se encuentra entre 0.5 y  $5 \times 10^{-4}$ , ambos  $k$  y  $a$  son función del disolvente como del tipo de polímero. Esta relación empírica entre viscosidad y peso molecular es válida sólo para polímeros lineales.<sup>(29)</sup>

TABLA 10. Resultados de las viscosidades obtenidas para los diferentes polímeros sintetizados

A. Con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como aceptor del ácido.

disolvente: N,N-dimetilformamida

temperatura: 30°C

viscosímetro Ostwald K50

$t_0 = 219.4$  seg

$c$ (g/dl)	$t$ (seg)	$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$n_{red} = \frac{n_{sp}}{c}$
0.025	327.63	0.0053	0.2123
0.050	330.4	0.0138	0.2761
0.075	332.95	0.0216	0.2884
0.100	354.0	0.0862	0.8622*

(\*) Valor no considerado

Para lo anterior se obtuvieron los siguientes valores:

$[n] = 0.1828$  dl/g por extrapolación a cero  
de la figura 8

$$m = 1.522$$

coeficiente de  
correlación = 0.93

$$k' = 45.56$$

B. con  $K_2CO_3$  como aceptor de ácido

$c$ (g/dl)	$t$ (seg)	$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$n_{red} = \frac{n_{sp}}{c}$
0.05	241.36	0.100	2.0
0.04	235.33	0.0726	1.815
0.033	231.4	0.0546	1.6572
0.0285	229.73	0.0470	1.6519

Datos obtenidos de la figura 9.

$[n] = 1.1274 \text{ dl/g}$ , por extrapolación a cero de la figura  
 $m = 17.25$   
 coef. corr. = 0.98  
 $k' = 13.57$

C. con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como aceptor de ácido

$c \text{ (g/dl)}$	$t \text{ (seg)}$	$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$n_{red} = \frac{n_{sp}}{c}$
0.05	227.20	0.0356	0.7114
0.03	223.20	0.0173	0.5773
0.025	222.20	0.1276	0.510
0.02	221.15	0.0079	0.3988

Datos obtenidos de la figura 10.

$[n] = 0.251 \text{ dl/g}$   
 $m = 9.528$   
 coef. corr. = 0.958  
 $k' = 151.2$

D. Utilizando  $\text{NaOH}$  como aceptor de ácido

$c \text{ (g/dl)}$	$t \text{ (seg)}$	$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$n_{red} = \frac{n_{sp}}{c}$
0.025	224.99	0.0255	1.02
0.05	223.33	0.0635	1.27
0.1	248.58	0.133	1.33

Datos obtenidos de la figura 11.

$$\begin{aligned}[\eta] &= 0.99 \text{ dl/g} \\ m &= 3.71 \\ \text{coef. corr.} &= 0.86 \\ k' &= 3.78\end{aligned}$$

#### 4.5 Liberación del 2-4D

Para realizar la prueba de liberación del herbicida se empa<sub>c</sub>ó una columna con el producto sintetizado, el cual fue previamente pasado por tamices para obtener una porción homogénea de éste.

La columna fue eluida con alcohol etílico absoluto grado espectro, y se obtuvieron fracciones de un mililitro cada minuto, hasta 80 fracciones.

Estas fueron analizadas en un espectrofotómetro U.V.-visible Perkin Elmer modelo 200, para ver el contenido de 2-4D.

Previamente fue preparada una curva patrón del herbicida, - con las siguientes concentraciones:

$$\begin{aligned}0.4 \times 10^{-3} & \text{ g/ml} \\ 0.6 \times 10^{-3} & \text{ g/ml} \\ 0.8 \times 10^{-3} & \text{ g/ml} \\ 1.0 \times 10^{-3} & \text{ g/ml}\end{aligned}$$

La curva patrón se observa en la figura 12.

Los datos obtenidos de la forma en que se va liberando el 2-4D se muestran en la figura 13.

De esta observamos que al principio hay una liberación del herbicida que se encuentra físicamente unido al APV, y que después se va liberando lo que se encuentra unido químicamente.

TABLA 11. Resultados obtenidos de la liberación del 2-4D

tiempo (min)	Abs ( $\text{cm}^{-1}$ )	e $\text{g/ml} \times 10^{-3}$
1	-	-
3	-	-
9	0.475	0.620
10	0.290	0.356
12	0.319	0.398
13	0.385	0.493
15	-	-
18	0.235	0.277
20	-	-
23	0.273	0.332
25	-	-
26	0.591	0.789
31	0.178	0.195
32	-	-
43	0.216	0.250
52	-	-
55	-	-
56	0.131	0.128
61	-	-
62	-	-
68	0.192	0.215
72	0.154	0.161
74	0.400	0.515
77	0.162	0.172
79	0.212	0.244
80	0.223	0.260

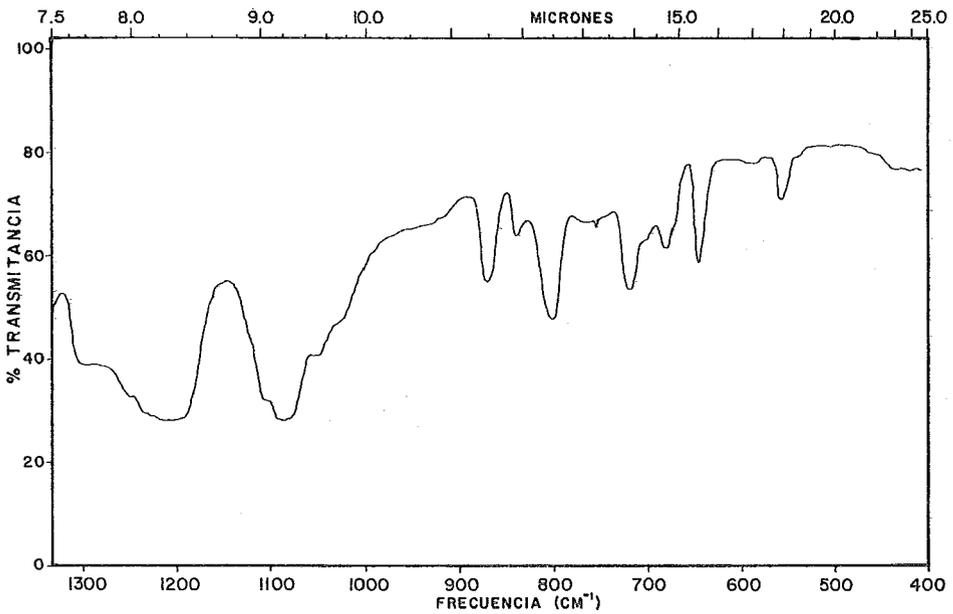
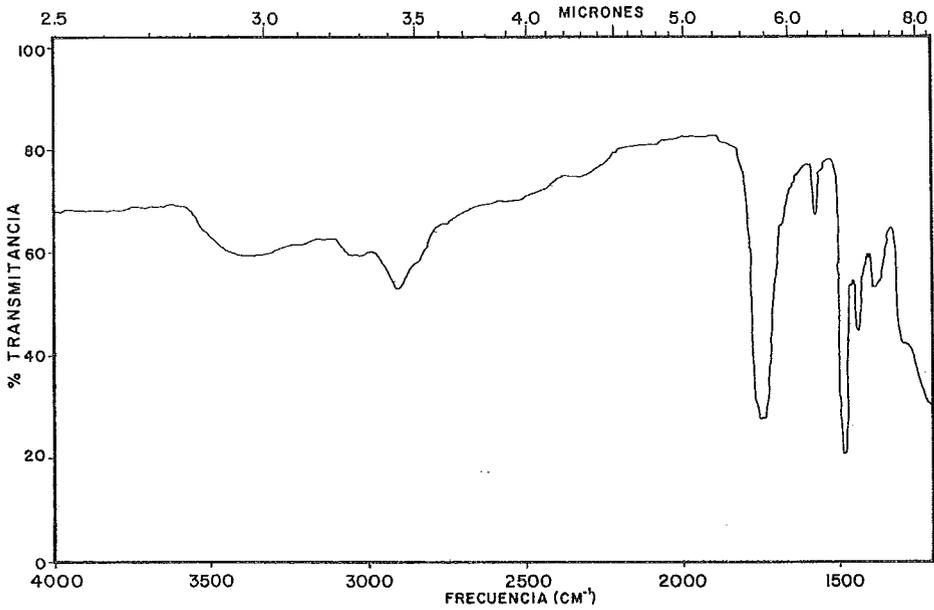


Fig 3. Espectro infrarrojo del éster 2-4D - APV por el método de fusión

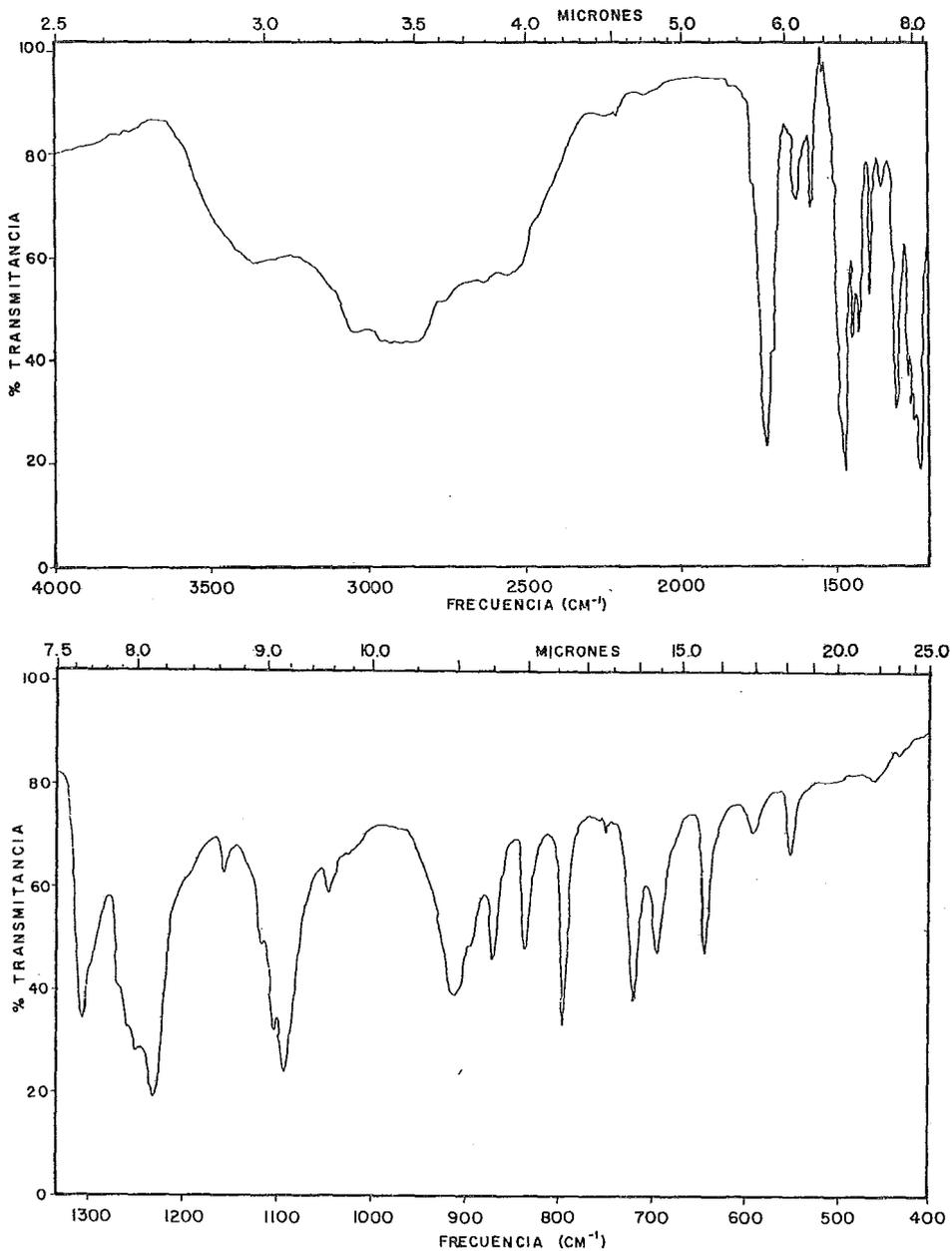


Fig 5. Espectro infrarrojo del éster 2-4D-APV por el método de polimerización interfacial sin agitación

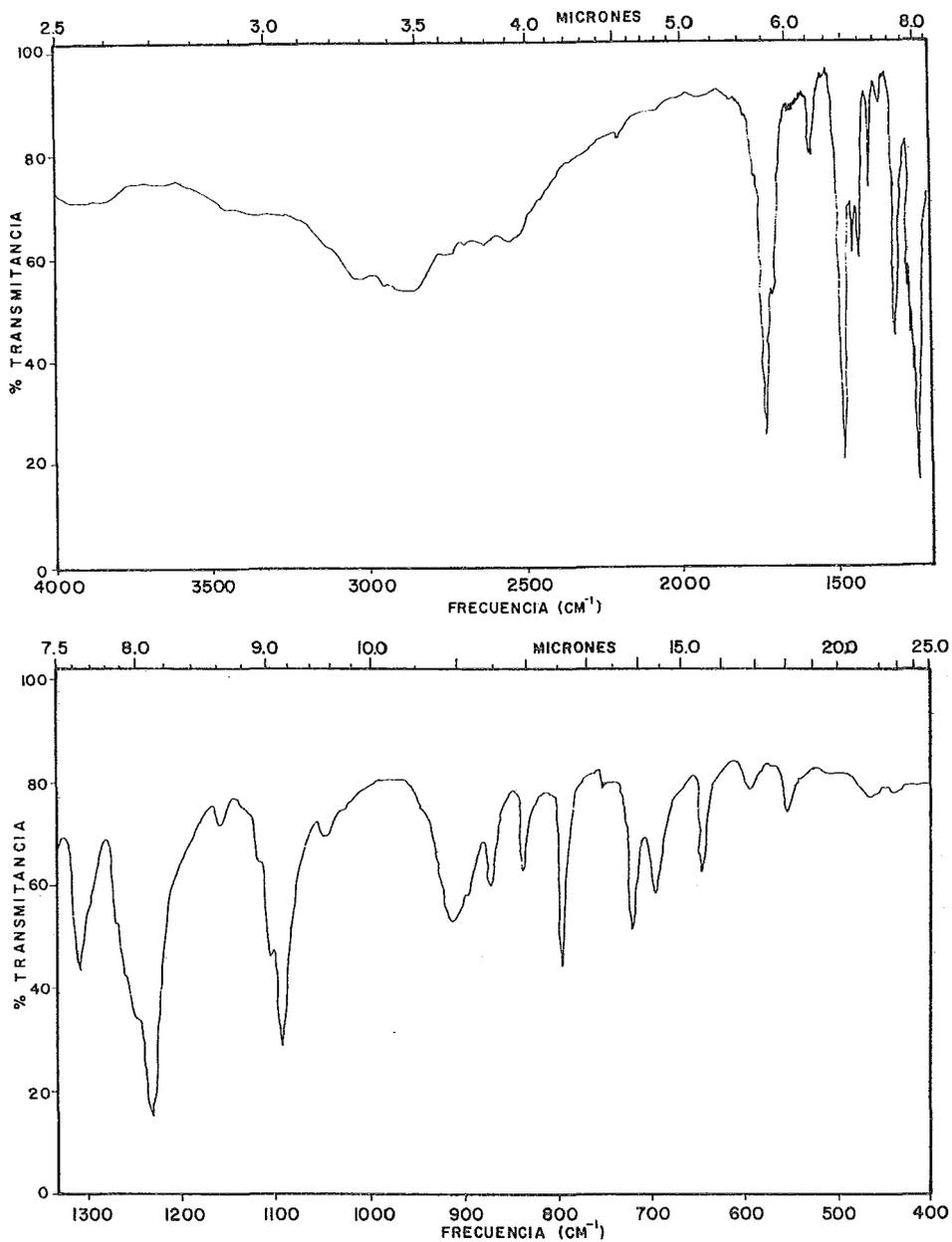


Fig 6. Espectro infrarrojo del éster 2-4D-APV, por el método de polimerización interfacial con agitación

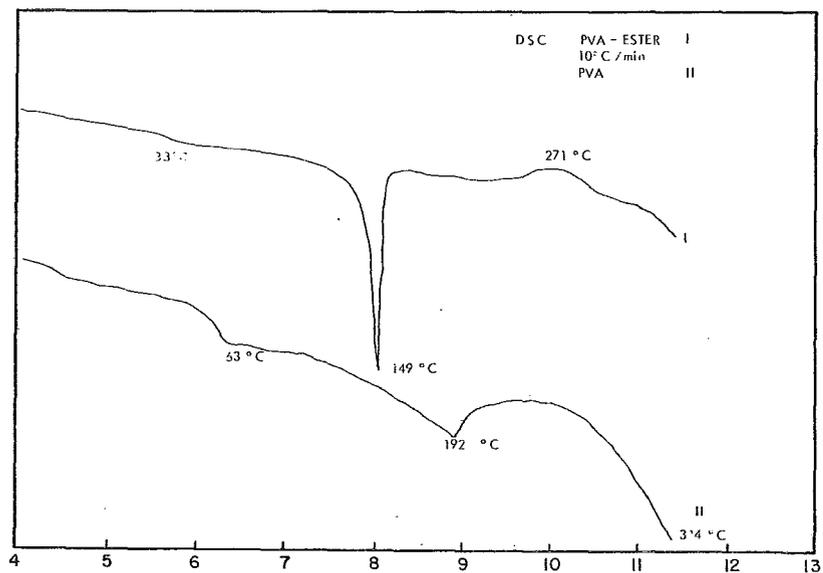


Fig 7. Analisis. térmico diferencial

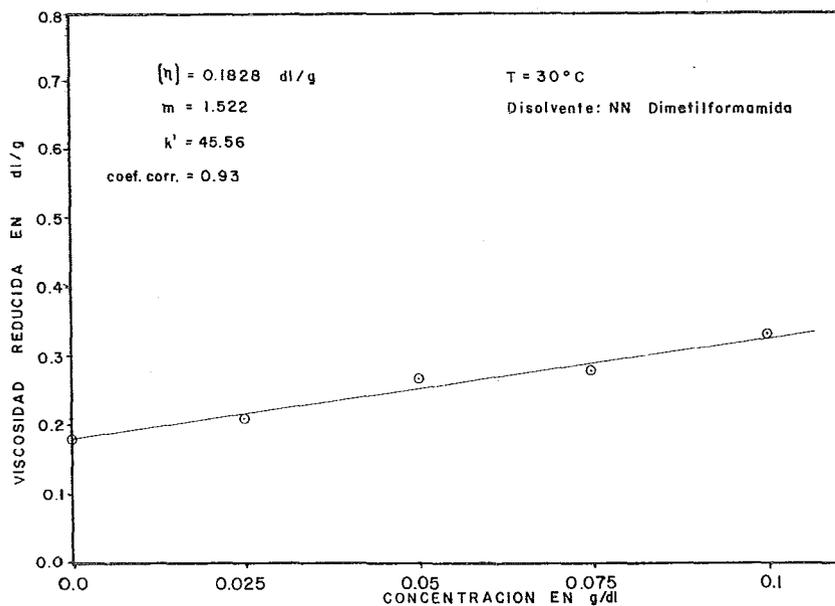


Fig 8. Extrapolación a cero de la viscosidad reducida para el éster - 2-4D - APV utilizando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como aceptor de ácido

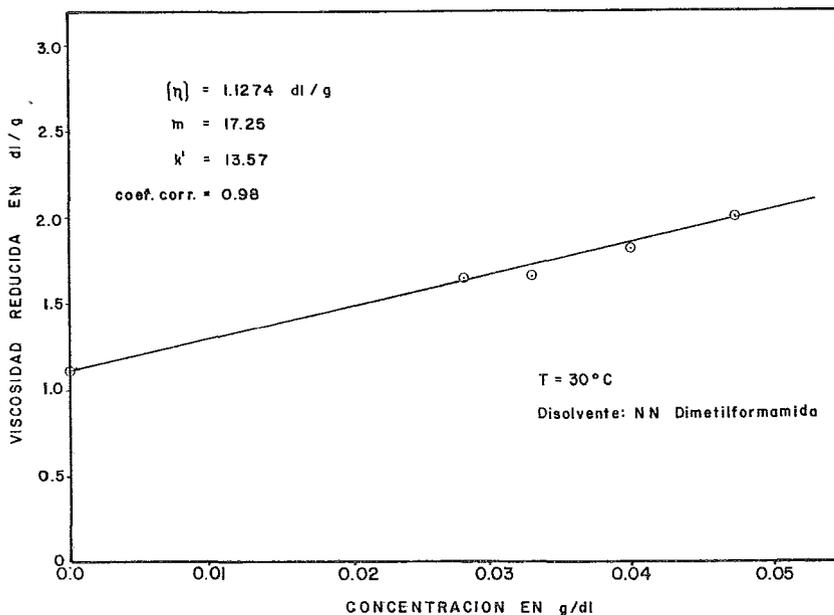


Fig 9. Extrapolación a cero de la viscosidad reducida para el éster 2-4D-APV utilizando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como aceptor de ácido

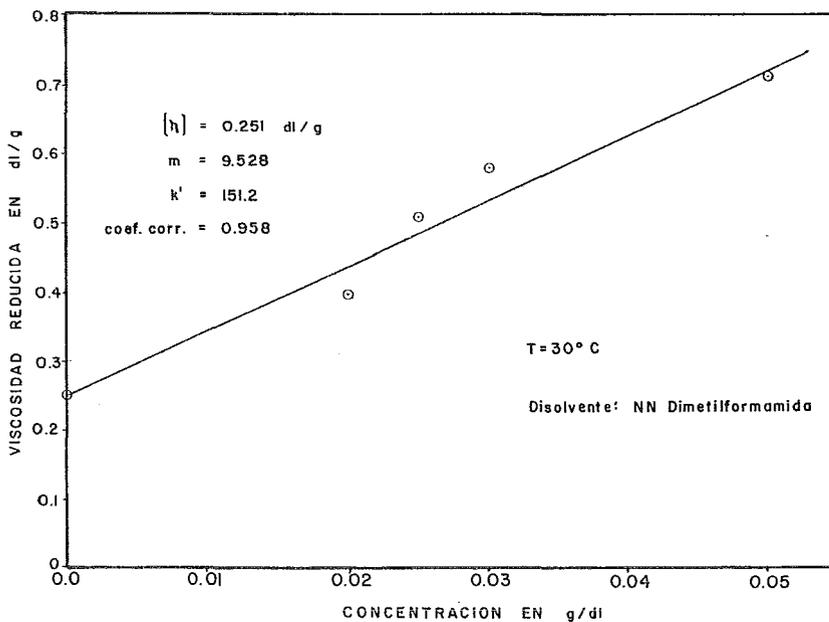


Fig 10. Extrapolación a cero de la viscosidad reducida para el éster 2-4D-APV, utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como aceptor de ácido

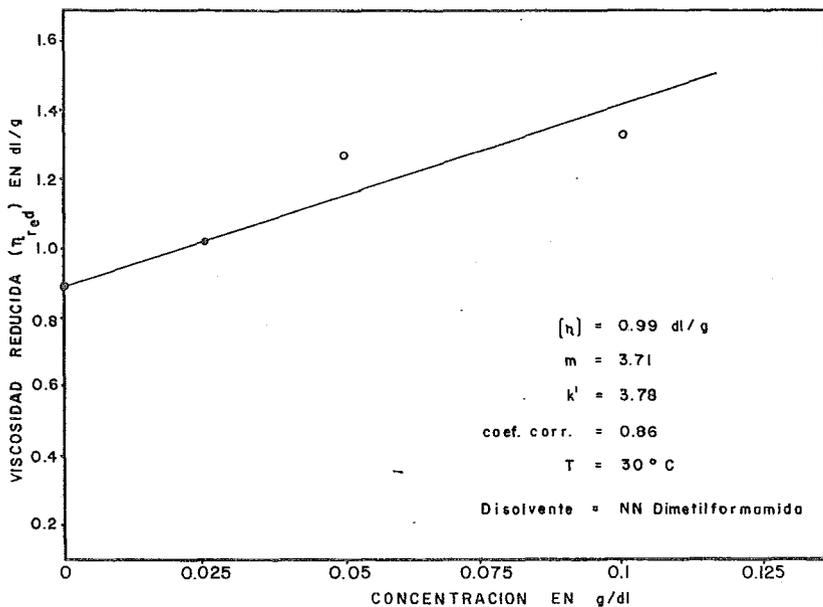


Fig 11. Extrapolación a cero de la viscosidad reducida para el éster 2-4D-APV utilizando NaOH como aceptor de ácido

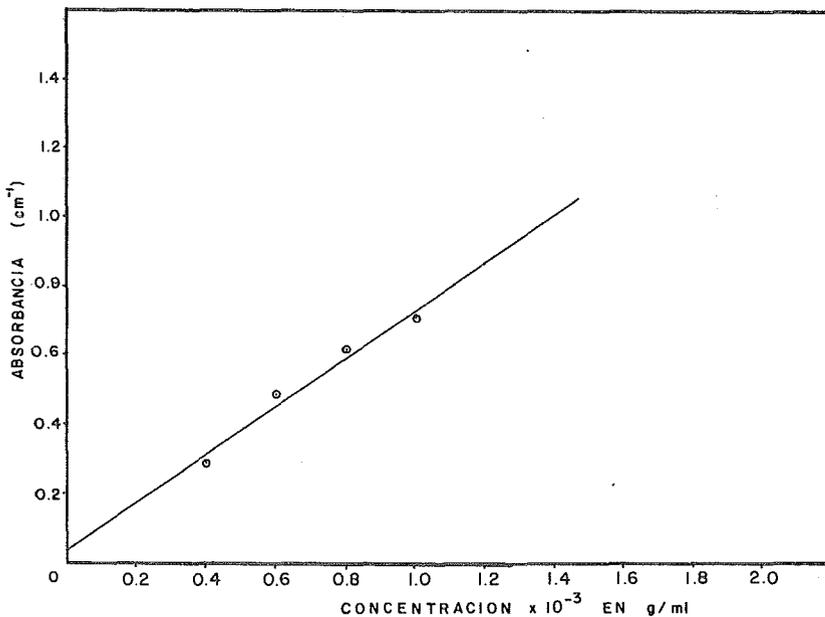


Fig 12. Curva patrón de 2-4D

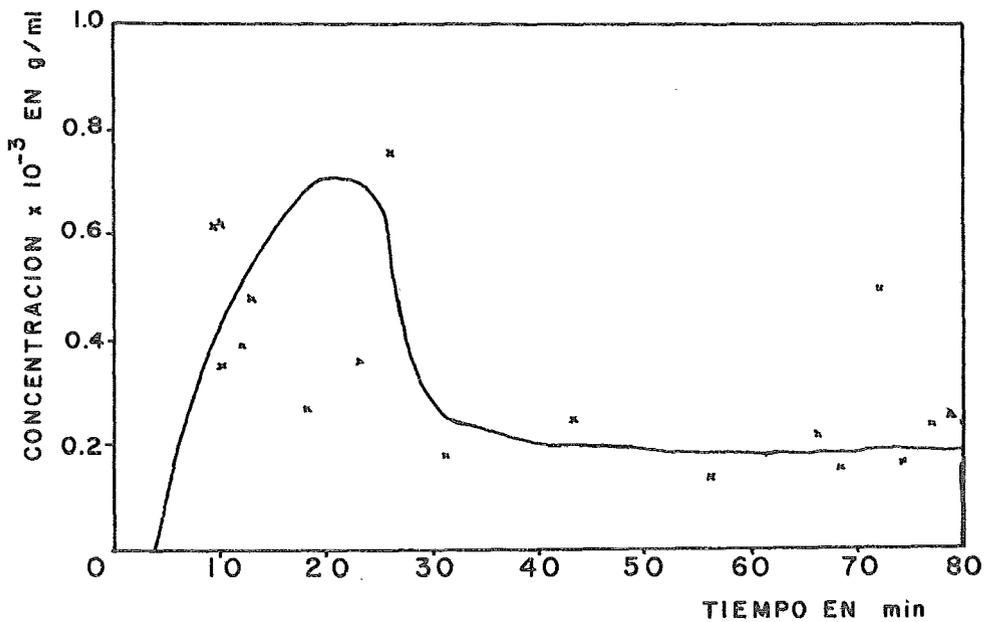


Fig 13. Liberación del 2-4D

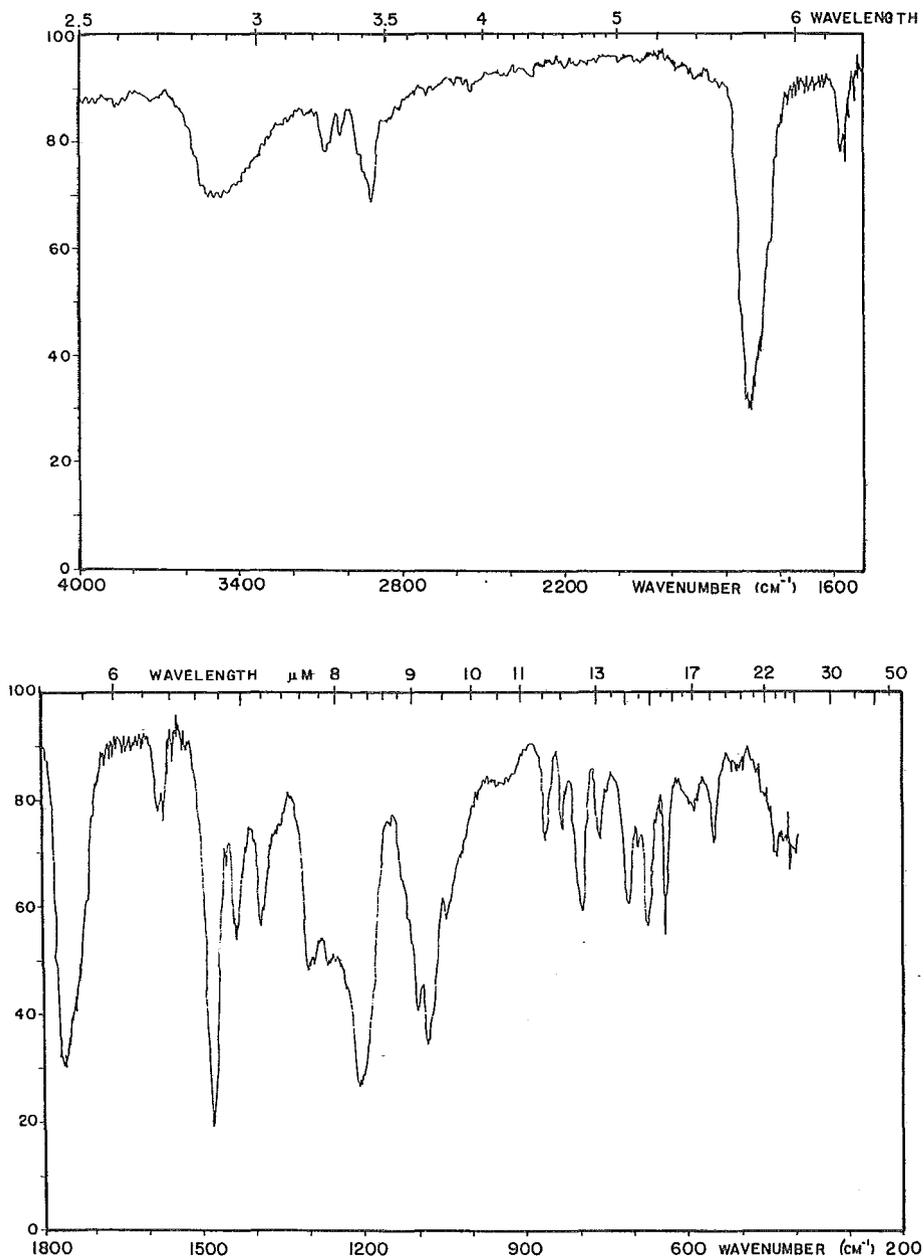


Fig 14. Espectro infrarrojo del éster 2-4D - APV (100 % hidrolizado)

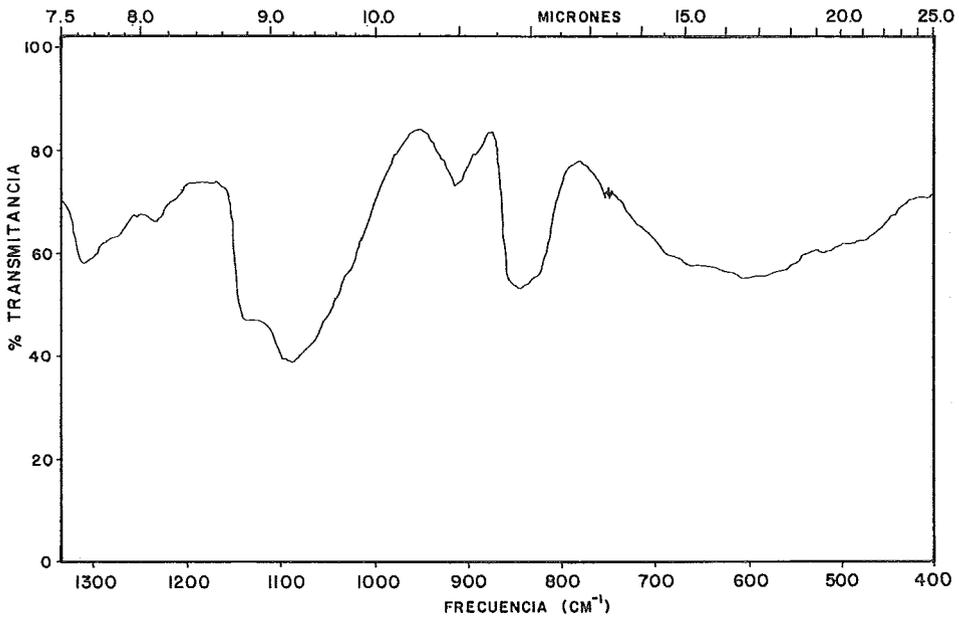
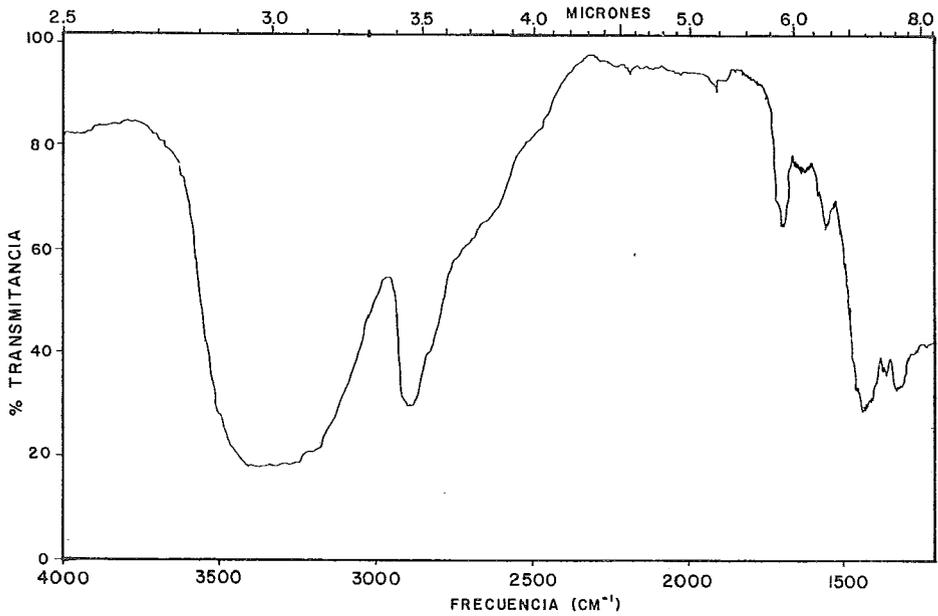


Fig 15. Espectro infrarrojo del APV 100 % hidrolizado

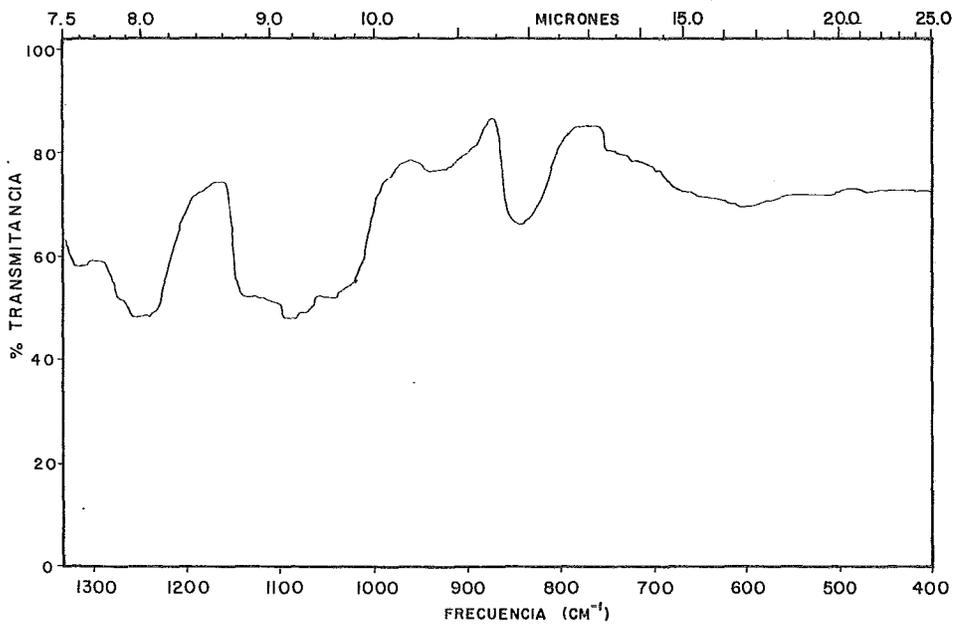
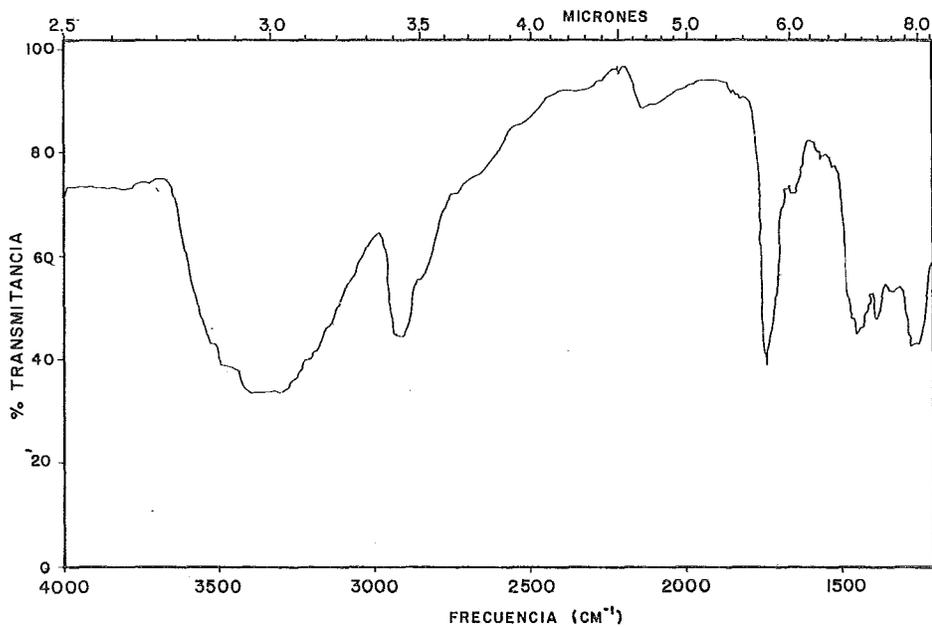


Fig 16. Espectro infrarrojo del APV 75 % hidrolizado

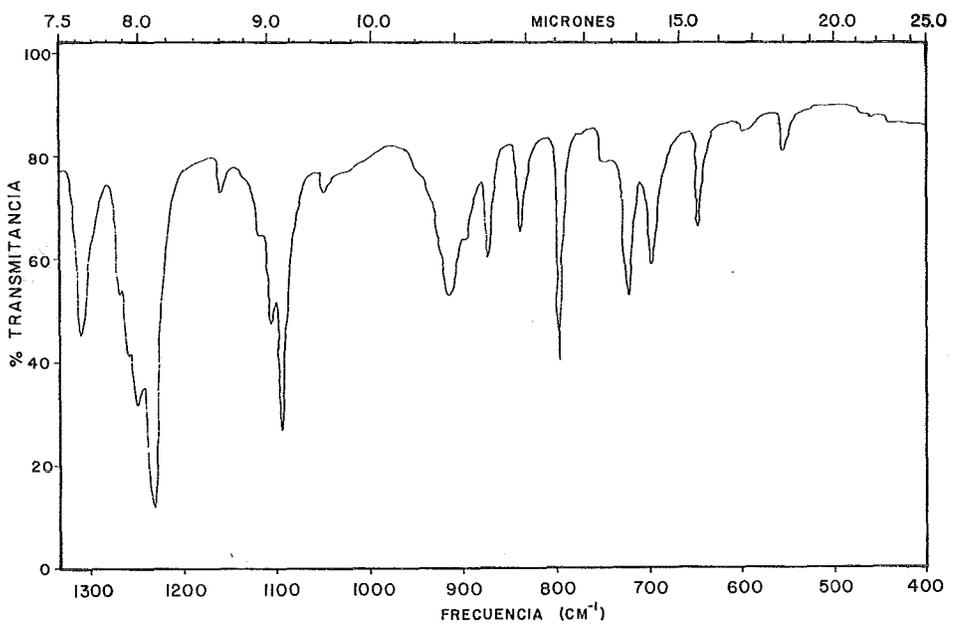
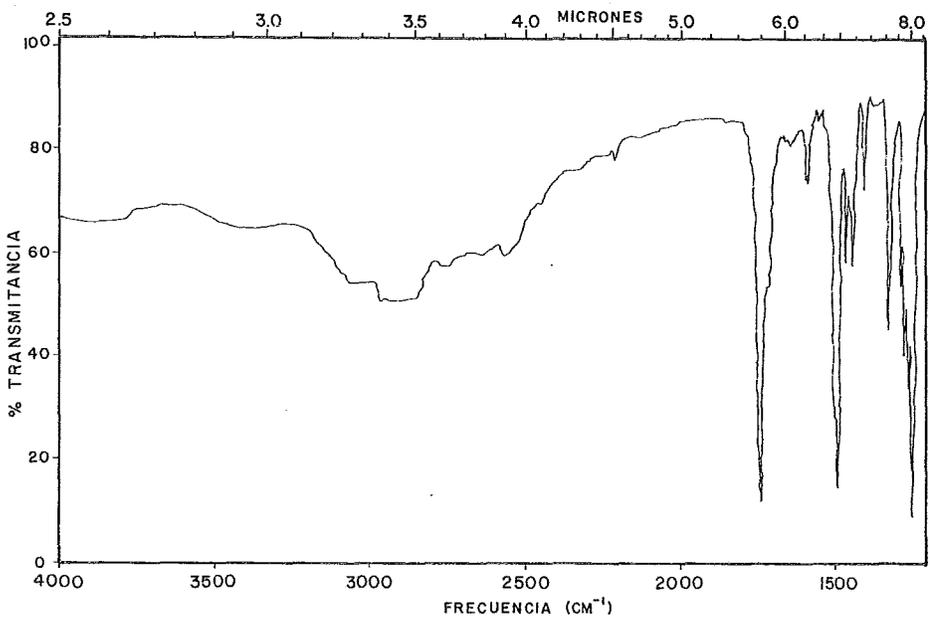


Fig 17. Espectro infrarrojo del 2-4D



para  $K_2CO_3$  47 % , para  $NH_4Cl$  27 %.

5.6 De la tabla de rendimientos se observa que el aceptor más efectivo fue NaOH.

5.7 De acuerdo con Z. Volkober el grado de sustitución máxima en moles fue de 60 %, en la polimerización de APV - 2-4D por el método de fusión, que si se compara con el rendimiento obtenido por el método de polimerización interfacial con el NaOH como aceptor de ácido, se observa que hubo un incremento de 4 % en el rendimiento de la reacción de esterificación.

5.8 Los grados de esterificación de las moléculas sintetizadas fueron:

Polimerización por fusión	343
Pol. Int. sin agitación	76
Pol. Int. con agitación	
NaOH	349
$K_2CO_3$	300
$K_2CO_3$	256
$NH_4Cl$	147

Se puede observar el importante papel que juega el mezclado de los reactivos en esta reacción.

5.9 La separación del polímero esterificado se facilita utilizando NaOH como aceptor de ácido ya que precipita casi instantáneamente la masa macromolecular.

5.10 La reacción se lleva a cabo también en un medio ligeramente ácido; aunque con un menor grado de polimerización.

5.11 Se hizo una variación de la polimerización interfacial - utilizando catalizadores de transferencia de fase, los - cuales fueron: Hidroxibencil trimetilamonio, bromuro de - n-hexadecil trimetilamonio y trifenil fosfina del ácido heptanoico.

Se varió la concentración de los mismos al 1 % y al 2 %; también fue variado el tiempo de agitación probando 30 - min y 24 hrs. Sin embargo no fue obtenido el producto de seado bajo estas condiciones de reacción.

5.12 Las bandas consideradas para la caracterización del éster por I.R. fueron:  $1735 \text{ cm}^{-1}$  banda del C = O del éster  $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  bandas intensas del éster, además la - disminución o desaparición de la banda en  $3500 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo (OH).

5.13 Las pruebas térmicas dieron los siguientes resultados para el APV:

TG 63°C

TF 192°C

TD 314°C

para el éster 2-4D - APV:

TG 33°C

TF 149°C

TD 271°C

5.14 El polímero es soluble en NN Dimetilformamida y en piridina.

5.15 Los valores de  $[\eta]$  y de las  $k's$  para los polímeros se hicieron a 30°C y utilizando N-N-Dimetilformamida como disolvente; para los ésteres con diferentes aceptores de ácido.

Para:	$[\eta]$ (dl/g)	$k'$
$K_2CO_3$	1.1274	13.54
NaOH	0.99	3.78
$Na_2CO_3$	0.251	151.2
$NH_4Cl$	0.1828	45.56

Se pueden establecer las siguientes relaciones de pesos -  
moleculares

$$PM_{K_2CO_3} > PM_{NaOH} > PM_{Na_2CO_3} > PM_{NH_4Cl}$$

- 5.16 Se hizo la prueba de liberación del 2-4D, la cual mostró que el 2-4D que se detecta al principio es el que se encuentra unido físicamente al polímero, y que la mayoría - del 2-4D se encuentra unido químicamente y este se libera rá más lentamente.
- 5.17 Se hizo la distribución de pesos moleculares del APV (75 % hidrolizado) por el método de disolvente-no disolvente. A 30°C utilizando como disolvente agua y como no disolvente acetona, obteniéndose una distribución unimodal centrada alrededor de  $\overline{M}_V = 11 \times 10^3$  g/gmol
- 5.18 Se determinó el P.M. viscosidad promedio del APV (100 % - hidrolizado) por el método de viscosidad dando un valor - igual a  $\overline{M}_V = 21\ 461$
- 5.19 Se realizó una síntesis del éster con el APV (100 % hidro lizado) mejorando notablemente su espectro de I.R. pues - desapareció casi totalmente la banda de  $OH^-$ , lo cual indi ca que la mayoría de ellos han reaccionado o se han esterificado.

- 5.19.1 El rendimiento fue de 50 % para la reacción de esterificación del APV (100 % hidrolizado).
- 5.19.2 El grado de esterificación experimental fue de 244 para esterificación del APV (100 % hidrolizado).
- 5.19.3 Se determinó la viscosidad intrínseca del ester mencionado anteriormente, la cual tiene un valor de 0.275 dl/g y su  $k' = 38$ .

*Recomendaciones:*

- 5.20 Deberán realizarse pruebas de campo con los productos obtenidos para conocer su efectividad real como controladores de plantas dañinas.
- 5.21 Como se observa en este trabajo se probó la técnica de esterificación por el método de reacción interfacial, como puede verse de los valores de los rendimientos reportados se mejora la reacción de esterificación por esta técnica; si se le compara con los métodos de esterificación en solución y en estado fundido. Por tanto es recomendable encontrar las condiciones óptimas para la reacción de esterificación interfacial; haciendo un estudio exhaustivo sobre los catalizadores de transferencia de fase y sobre los aceptores de ácido.

## 6. REFERENCIAS .

- 6.1 Volkober, A y Varga, I.S. Vysokomol . Soed . Moscow . 5  
139-144, 1963.
- 6.2 García, R, Liberación Controlada de Herbicidas.  
Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM 1977.
- 6.3 New Polymer degraded in water. Chemical Week. Sep. 2,  
65. 1970.
- 6.4 Gene, O. F. Microencapsulation: A brief History and In-  
troducción. Plenum Press - New York 1974.
- 6.5 Vandegaer, E. J. Microencapsulation. Process and Appli-  
cations. Plenum Press - New York. 1974.
- 6.6 Conix, A. Ind. Eng. Chem. 51 No. 2, 147-150 (1959)
- 6.7 Vancsó-Szmercsanyi, et al. J. pol. Sci. 53, 241-248.  
(1968).

- 6.8 Emerson L. Wittbecker, Morgan, W. P. J. Pol. Sci. 49  
289-297 (1959).
- 6.9 Morgan, W. P. Condensation Polymers: by interfacial and  
Solution Methodes. Interscience Publishers. A división  
of John Wiley and Sons. 1965.
- 6.10 Morgan, W.P. and Kwoleck, L.S. J. Pol. Sci. 62 , 33-58  
(1962).
- 6.11 Mac Ritchie. Trans. Far. Soc. 65, 2503-2507 (1969).
- 6.12 Interfacial Sinthesis F. Mac Ritchie, 1977
- 6.13 Morgan, W.P. and Kwolec, L.S. J. Chem. Ed. 36 a,4,  
182-184 (1959)
- 6.14 Akutin, M.S. and Rodivilova, L.A. J. Pol. Sci. 52  
287-293 (1961).
- 6.15 Emerson, W.L. y Manfred, K.J. Pol. Sci. 40 , 367-375  
(1959)
- 6.16 Beaman, R.G. et. J. Pol. Sci. 40 , 329-336 (1959)
- 6.17 Sundet, S.A. Murphy, W.A. y Speck, S.B. J. Pol. Sci.  
40 . 389-397 (1959).
- 6.18 Eareckson, M.W. J. Pol. Sci. 40 399-406 (1959)
- 6.19 Tyuzyo, H y Suzuki, J.J. Pol. Sci. Letters 2 , (1964).
- 6.20 Tzyzyo, K. Suzuki, et al J. Pol. Sci. Letters 2 ,  
213-215 (1964)

- 6.21 Toral, M.T. Físico química de superficies y sistemas - dispersos. Ed. Urmo. España (1973).
- 6.22 J.E. Vandegaer, Meir, F.G., U.S. Patent 3 464 926, Sep. 2, 1969; assigned J. Pennwalt Corporation.
- 6.23 J.E. Vandegaer, U.A. Patent 3 577 515. May 4, 1971; assigned aPennwalt Corporation.
- 6.24 Eckerhard, V.D. Angew. Chem. Internat. Edit. 13, 3, 170-9 (1974).
- 6.25 Starcks, Ch. M. J. Am. Chem. Soc. 93, 1 , 195-199 (1971)
- 6.26 Vogel, A. A texbook of Practical Organic Chemistry. 3a. Ed. Longman 1956.
- 6.27 Farm Chemical Handbook. Meister Publishing Co. 1979.
- 6.28 The Index Merck, Eight Edition. Merck and Co. INC.USA. (1968).
- 6.29 Billmeyer, W.F. Texobook of Polymer Sci. Willey and Sons. (1962).
- 6.30 P.J. Brandrup, Polymer Handbook E.H. IMMERGUT. Editors. A Wiley Interscience Publication. 1975.
- 6.31 Huggins, M.L. J. Am. Chem. Sci. 64 , 2716 (1942).

## APENDICE

### A. *Fraccionación del APV (Merck)*

El método utilizado para hacer la fraccionación fué el de fraccionación por precipitación<sup>(29)</sup>, disolvente/no disolvente, - utilizando como disolvente agua y como no disolvente acetona.

Se prepararon 100 ml de una solución acuosa al 5 % de APV, 75 % hidrolizado. Se puso en un matraz de bola de 500 ml, se llevó a baño de agua a 30°C dejándose el tiempo necesario para que el sistema se estabilizara, después de ésto se le fue adicionando acetona por medio de una bureta, hasta turbiedad de la solución, la solución fue mantenida con agitación durante la adición, y se registró el volumen de acetona, luego se dejó el matraz sin movimiento en el baño por 24 hrs., para que precipitara la primera fracción del polímero.

Al término de ese tiempo, se hizo la separación de esta fracción por decantación, este polímero se colocó en charolas de aluminio previamente pesadas y se secó para después determinar su peso y su viscosidad reducida para relacionarlo con el peso molecular de cada fracción y así hacer la distribución de peso molecular del polímero (el método para determinar la viscosidad viene descrito en la parte B de este

apéndice).

Las demás fracciones se van separando en la misma forma. - Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11. Fraccionación del APV

No. fracción	no-solvente adicionado (ml)	peso precipitado (g)	$[\eta]$ (dl/g)	$\bar{M}_v$ g/gmol
1	87	0.2285	0.3	14 477
2	25.8	0.8795	0.255	11 701
3	24	0.1770	0.25	11 401
4	24	0.4165	0.22	9 643
5	5.6	0.2890	0.19	7 958
6	6.4	0.1555	0.04	1 033
7	6.4	0.1815	0.0625	1 855
8	7	0.9700	0.22	9 643

De la fig. A1 a A6, se encuentran los valores obtenidos de las viscosidades intrínsecas, de las fracciones. En la fig. A7 se puede ver la distribución de los pesos moleculares obtenida.

B. Determinación del peso molecular, viscosidad promedio ( $\bar{M}_v$ ), para el APV (99 - 100 % hidrolizado)

Staudinger dio a conocer la utilidad de la viscosidad de una solución polimérica como una medida del peso molecular promedio para polímeros lineales; por medio de la siguiente relación:

$$[\eta] = k \cdot \bar{M}_v^a$$

donde:

$[\eta]$  = viscosidad intrínseca

$\bar{M}_v$  = peso molecular, viscosidad promedio

k, a constantes que varían para cada polímero  
disolvente

Así se prepararon 4 soluciones de APV con H<sub>2</sub>O, con las siguientes concentraciones:

2.5 x 10<sup>-2</sup> g/dl  
5.0 x 10<sup>-2</sup> g/dl  
7.5 x 10<sup>-2</sup> g/dl  
10.0 x 10<sup>-2</sup> g/dl

Las medidas de las viscosidades de las soluciones fueron determinadas comparando el tiempo (t) de flujo requerido para un volumen de 10 ml de la solución que fluye a través de un tubo capilar del viscosímetro con el correspondiente tiempo de flujo para el disolvente (t<sub>0</sub>), agua en este caso.

A partir de t, t<sub>0</sub> y las concentraciones del soluto (c) se obtienen varias cantidades cuyas ecuaciones de definición son las siguientes:

viscosidad relativa  $\eta_r = \eta/\eta_0 \cong t/t_0$

viscosidad específica  $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = t - t_0/t_0$

viscosidad reducida  $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$

viscosidad intrínseca  $[\eta] = (\eta_{sp}/c)c = 0$

La concentración (c) se expresa en gramos por decilitro (g/dl) g/100 ml.

Las viscosidades se obtuvieron con un viscosímetro de Ostwald-Fenske K50.

Peso molecular viscosidad promedio 100 % hidrolizado 21 461

PM<sub>monómero</sub> de APV 44.048

GP = 487

PM<sub>téorico del polímero</sub> 2-4D - APV

$$487 \times (239.5 + 43.033) = 137\ 593$$

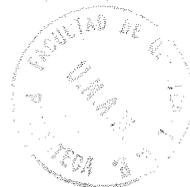
Rendimiento real

$$21\ 461 - 137\ 593$$

$$0.3\ \text{g} - x \quad x = 1.9$$

$$1.9 - 100\ \%$$

$$0.9491\ \text{g} - x \quad x = 50\ \%$$



La temperatura a la cual se efectuaron las medidas fue de  $30^{\circ}\text{C} \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ .

Así la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  ( $\text{dl g}^{-1}$ ) se determinó midiendo la viscosidad reducida de las soluciones preparadas, se guida por extrapolación lineal a dilución infinita por el método de mínimos cuadrados.

La viscosidad intrínseca se relacionó después, con la ecuación de Staudinger, y así se obtuvo, el peso molecular del APV.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

TABLA 12. Determinación del P.M. del APV (99 % hidrolizado)

$$t = 30^{\circ}\text{C} \quad t_0 = 305.5 \quad \text{Sol} = \text{H}_2\text{O}$$

$c$ g/dl	$t$ (seg)	$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$n_{red}$
0.05	311.03	0.018	0.362
0.075	310.66	0.016	0.225
0.100	318.13	0.041	0.413

Datos obtenidos de la figura A8.

$$\begin{aligned} \text{ref. (30)} \quad a &= 0.64 \\ k &= 42.8 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$[\eta] = k' \bar{M}_v^a$$

$$\bar{M}_v = \left( \frac{[\eta]}{k'} \right)^{1/a} \quad \bar{M}_v = 21\,461$$

En base a este valor se pueden obtener las siguientes cantidades:

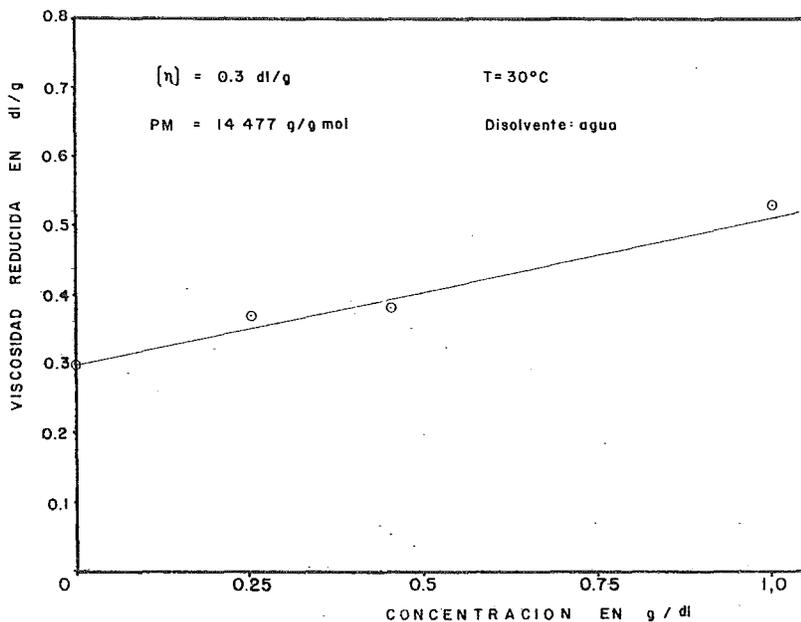


Fig A1. Viscosidad reducida de la fracción 1 del APV.

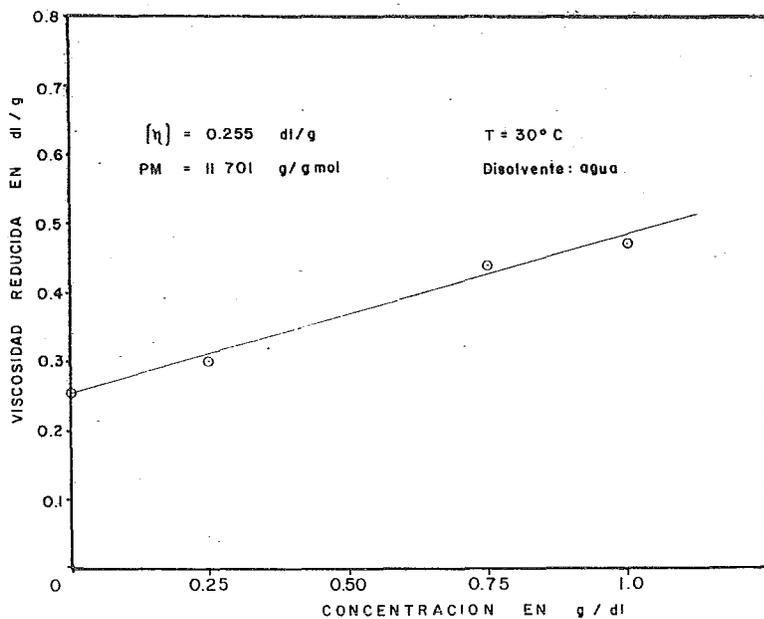


Fig A2. Viscosidad reducida de la fracción 2 del APV

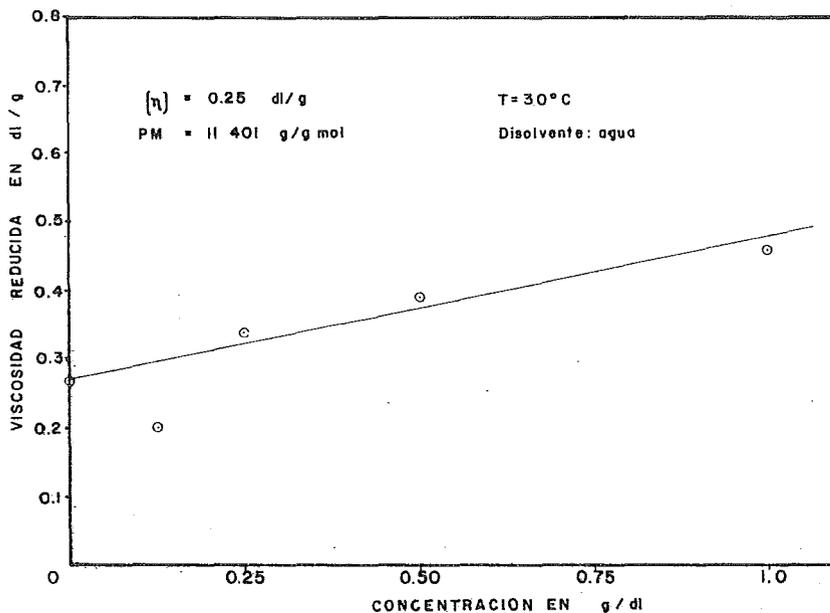


Fig A3. Viscosidad reducida de la fracción 3 del APV

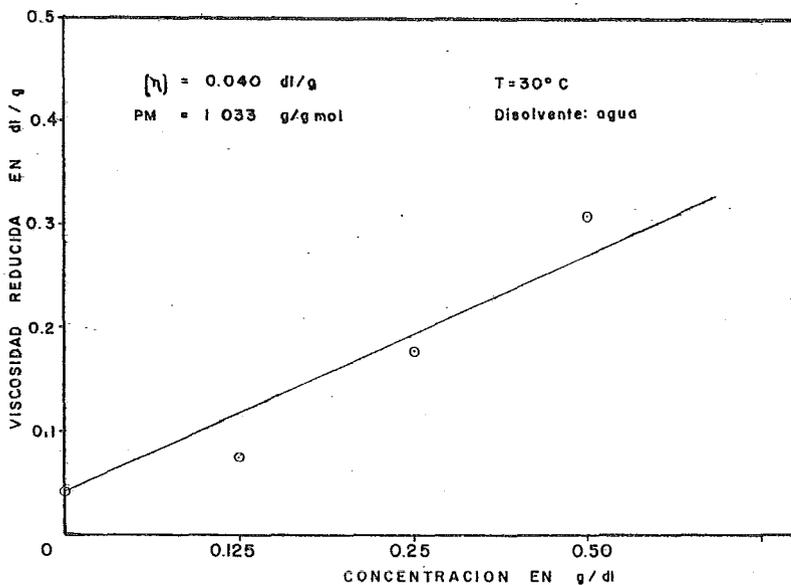


Fig A4. Viscosidad reducida de la fracción 6 del APV

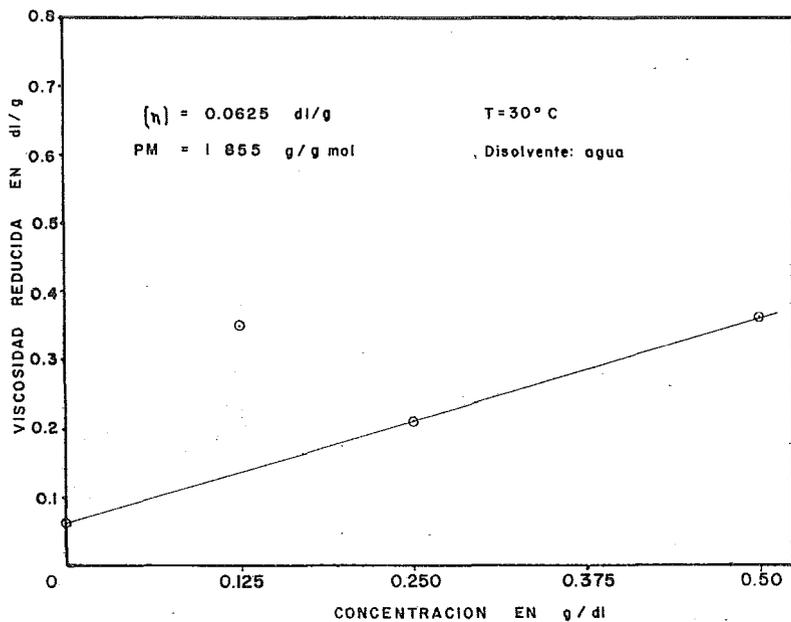


Fig A5. Viscosidad reducida de la fracción 7 del APV

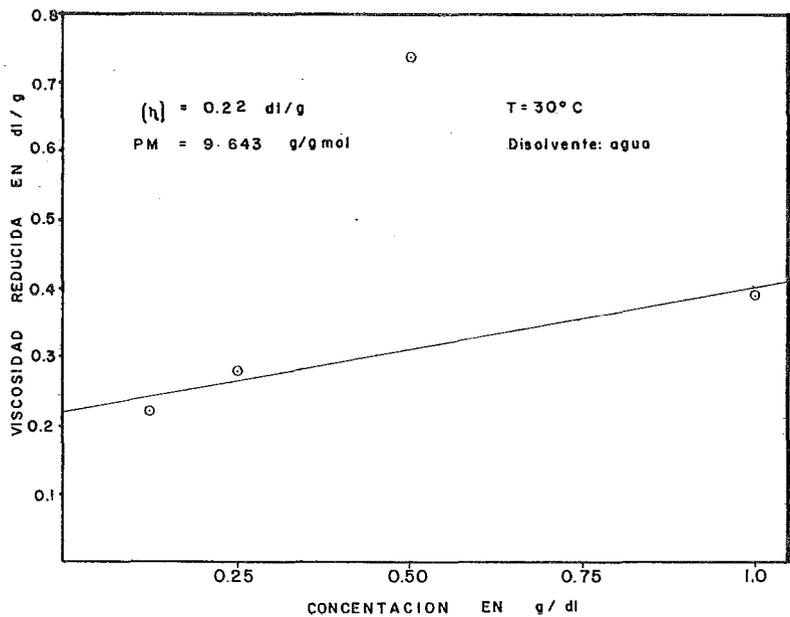


Fig A6. Viscosidad reducida de la fracción 8 del APV

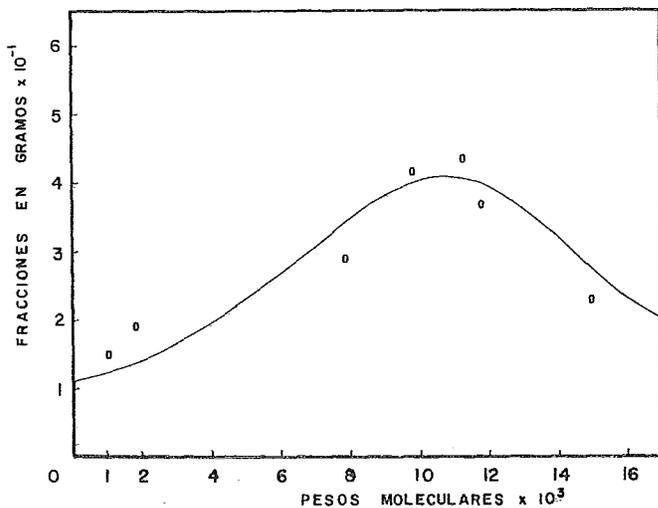


Fig. A7. Curva de distribución de pesos moleculares viscosidad promedio ( $\bar{M}_v$ ) del APV.

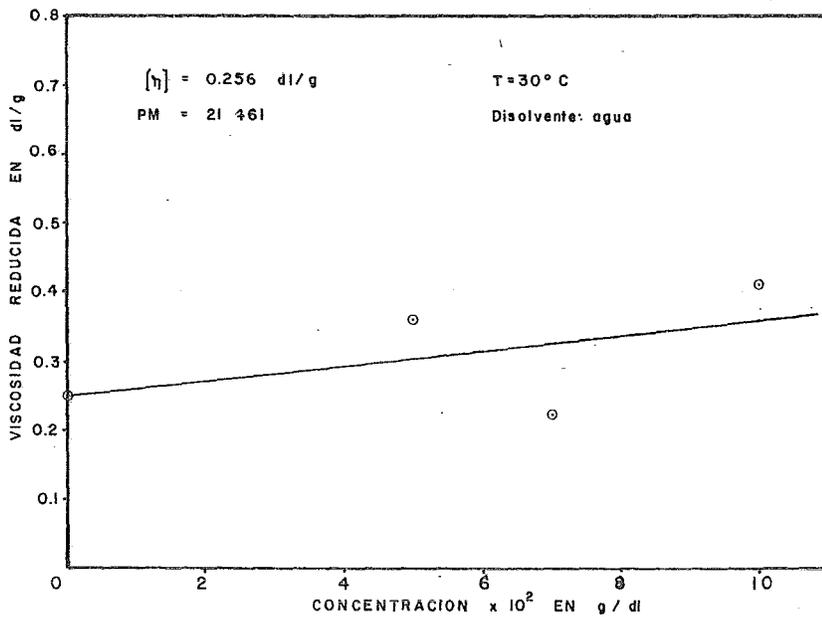


Fig. A8. Determinación del peso molecular del APV (100% hidrolizado)

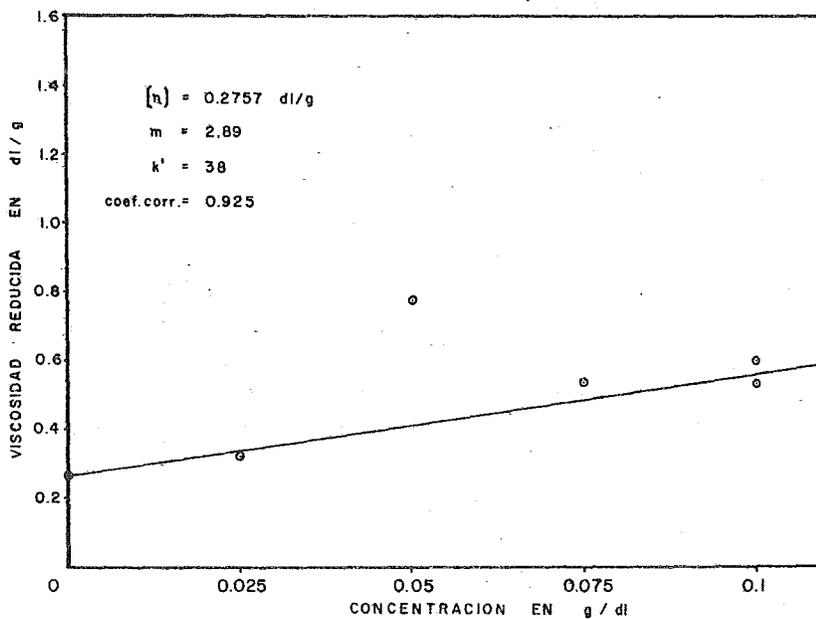


Fig A9. Extrapolación a cero de la viscosidad reducida, del éster 2-4D - APV (100 % hidrolizado)