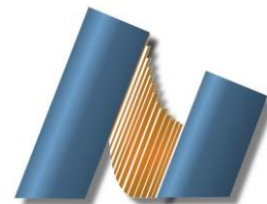




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**



**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**Tecnología Ambiental**

**REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMEROS QUE CONTIENEN DIACETILENO**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:**  
**LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**  
**PASARÁN SÁNCHEZ CÉSAR**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. TAKESHI OGAWA MURATA**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA DICIEMBRE 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

*César Pasarán Sánchez*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por sus enseñanzas y sabios consejos durante el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. Miriam F. Beristain Manterola por su apoyo y asesoría tanto en el trabajo de laboratorio como en la escritura de tesis.

En general, a la UNAM por permitirme realizar mis estudios de licenciatura y en particular al CNyN y a los académicos que me permitieron aprender, pero más importante a crecer como persona.

A la 4ta generación de la Licenciatura en Nanotecnología, principalmente al *squat* (Julián, Rubén, Richard, Andrea, José y Chack) quienes hicieron de estos 4 años una experiencia inolvidable.

A los integrantes del *CNyN-Gaming* sin los cuales no habría podido sobrellevar el estrés.

A mi familia: mamá, papá, y mi hermana, que (a pesar de la distancia) estuvieron siempre presentes y que me motivaron en cada momento a seguir adelante y superarme a mí mismo.

Y finalmente, a ciertas personas que llevaré siempre en el corazón.

## ÍNDICE

i LISTA DE FIGURAS.....	i
ii LISTA DE TABLAS .....	ii
1. RESUMEN .....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	2
3. GENERALIDADES .....	3
3.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO .....	3
3.2 CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS .....	3
3.2.1 COMPOSICIÓN DE MONÓMEROS.....	3
3.2.2 ORIGEN .....	4
3.2.3 ESTRUCTURA DE LA CADENA .....	4
3.2.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	5
3.2.5 MECANISMO DE REACCIÓN .....	5
3.2.6 APLICACIÓN .....	5
3.3 RETICULACIÓN O ENTRECruzAMIENTO (FORMACIÓN DE GEL) .....	6
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS .....	6
3.4.1 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	6
3.4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) .....	7
3.4.1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	8
3.4.2 DETERMINACION DE PESO MOLECULAR. ....	10
3.4.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	11
3.4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS .....	12
3.5 REACCIONES EMPLEADAS EN EL PRESENTE TRABAJO. ....	13
3.5.1 SÍNTESIS DE DIACETILENOS .....	13
3.5.2 SÍNTESIS DE WILLIAMSON PARA LA OBTENCIÓN DE ÉTERES .....	15
3.5.3 SÍNTESIS DE URETANOS.....	15
3.5.4 POLÍMEROS QUE CONTIENEN DIACETILENO (DCP).....	17
3.5.5 COMPOSITOS Y REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN'S) .....	18
4. OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN.....	20
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
4.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	20
4.3 HIPÓTESIS.....	20
4.4 JUSTIFICACIÓN .....	20
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21

5.1 MATERIALES .....	21
5.2 CARACTERIZACIÓN.....	22
5.3 OBTENCIÓN DE MONÓMEROS .....	24
5.3.1 MONOMERO DE PIPERAZINA (PIP).....	24
5.3.2 MONÓMERO DE BISFENOL A (BPA) .....	24
5.4 OBTENCIÓN DE POLÍMEROS .....	25
5.4.1 POLIMERO DE PIPERAZINA (PIIP).....	25
5.4.2 POLÍMERO DE BISFENOL A (PBPA).....	26
5.5 OBTENCIÓN DE COPOLIMEROS.....	26
5.5.1 COPOLÍMERO BPA:PIP (1:1) (Copoly 1).....	26
5.5.2 COPOLÍMERO BPA:PIP (3:1) (Copoly 2).....	27
5.6 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS PARA ANÁLISIS DE PROPIEDADES MECÁNICAS .....	27
6. RESULTADOS.....	28
6.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS .....	28
6.2 ANÁLISIS DE FT-IR Y RMN .....	30
6.3 VISCOSIDAD .....	32
6.4 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	33
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	35
7.1 FT-IR.....	35
BPA y PBPA.....	35
PIP y PIIP.....	35
Copoly 1 y Copoly 2.....	36
7.2 RMN .....	36
PBPA.....	36
PIIP.....	36
Copoly 1.....	37
7.3 DSC.....	37
7.4 VISCOSIMETRÍA Y PROPIEDADES MECÁNICAS .....	38
8. CONCLUSIONES .....	40
9. REFERENCIAS.....	41
ANEXO 1.....	43
ANEXO 2.....	49
ANEXO 3.....	52

## **i LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Diagrama de diferentes técnicas de espectroscopía con diferentes longitudes de onda..	7
Figura 2. Termograma de DSC.....	11
Figura 3. Izquierda: Gráfica de deformación contra esfuerzo de: A polímeros frágiles, B plásticos resistentes, C elastómeros. Derecha: comportamientos elástico, plástico y punto de ruptura.....	13
Figura 4. Polimerización topoquímica.....	14
Figura 5. Síntesis de Williamson .....	15
Figura 6. Reacción de ácido carbámico .....	16
Figura 7. Formación de uretanos .....	16
Figura 8. Reacción de cloroformatos con aminas.....	17
Figura 9. Diferentes tipos de DCP[ QUE REFERENCIA].....	18
Figura 10. Esquema del viscosímetro utilizado.....	23
Figura 11. Reacción de síntesis del monómero de piperazina.....	24
Figura 12. Reacción de síntesis del monómero de bisfenol A.....	25
Figura 13. Polímero de piperazina.....	25
Figura 14. Polímero de bisfenol A obtenido.....	26
Figura 15. Espectro de la materia prima de Bisfenol A.....	43
Figura 16. Espectro del monómero de BPA .....	43
Figura 17. Espectro de Piperazina .....	44
Figura 18. Espectro del monómero de PIP. ....	44
Figura 19. Espectro de PPIP. ....	45
Figura 20. Espectro de PBPA .....	46
Figura 21. Espectro de Copoly 1.....	47
Figura 22. Espectro de Copoly 2.....	48
Figura 23. Espectro RMN PBPA.....	49
Figura 24. Espectro RMN PPIP.....	50
Figura 25. Espectro de RMN Copoly 1. ....	51
Figura 26. Termograma de DSC.....	52

## ii LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de algunas especies y sus números de onda.....	8
Tabla 2. Desplazamiento químico de algunos tipos de protones.....	9
Tabla 3. Comportamiento viscoelástico de los polímeros comunes a temperatura ambiente. ....	13
Tabla 5. Lista de abreviaciones.....	21
Tabla 4. Soluciones preparadas para medir viscosidad. ....	22
Tabla 6. Composición de las soluciones preparadas.....	27
Tabla 7. Propiedades físicas monómero de BPA.....	28
Tabla 8. Propiedades físicas del monómero de PIP.....	29
Tabla 9. Propiedades físicas del polímero PBPA.....	29
Tabla 10. Propiedades físicas del polímero de PIP.....	29
Tabla 11. Propiedades físicas del copolímero 1 y copolímero 2.....	30
Tabla 12. Monómero de BPA.....	30
Tabla 13. Polímero PBPA.....	30
Tabla 14. Monómero de PIP.....	30
Tabla 15. Polímero PPIP.....	31
Tabla 16. Señales de RMN para el Copoly 1.....	31
Tabla 17. Señales de RMN para el PBPA.....	31
Tabla 18. Señales de RMN para el PPIP.....	32
Tabla 19. Resultados de viscosidad a 25 °C.....	33
Tabla 20. Fuerza de tensión [MPa].....	33
Tabla 21. Deformación [%].....	34
Tabla 22. Módulo de Young [MPa].....	34



## 1. RESUMEN

En este trabajo se prepararon películas de compositos de poliuretano con diferentes proporciones de polímeros que contienen diacetilenos con el objetivo de obtener materiales con propiedades mecánicas fuertes.

Los monómeros y polímeros que contienen grupos acetilenos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, para confirmar su estructura química. Así como por calorimetría diferencial de barrido para obtener la temperatura de transición vítrea y exoterma de reacción de apertura de triples enlaces de los polímeros estudiados y sus compositos. Y para obtener un estimado del tamaño de los polímeros estudiados se determinó la viscosidad inherente.

Los polímeros que contienen diacetileno (DCP) son quebradizos, sin embargo, al mezclarse con el poliuretano, que es un material flexible, se combinan las propiedades mecánicas de ambos produciendo compositos poliméricos suaves con propiedades mecánicas fuertes. Se encontró que tanto el tamaño del DCP, la concentración en el composito de poliuretano y la temperatura de curado de las películas de compositos influye en las propiedades mecánicas de éstos. A mayor tamaño y concentración de DCP en el composito la fuerza de tensión y el módulo de Young aumenta y la elongación disminuye. Sugiriendo que, a mayor formación de redes interpenetradas por efecto de las reacciones entre enlaces diacetilénicos de los DCP aumentan las propiedades mecánicas haciendo más fuertes a los compositos.

## 2. INTRODUCCIÓN

Los equipos de protección tal como los chalecos antibalas se caracterizan generalmente por ser pesados y estorbosos. Por lo que se han realizado estudios sobre diversos materiales que los conforman con el fin de hacerlos más livianos y delgados que los convencionales, pero sin perder sus propiedades de defensa. [1]

Uno de los materiales más estudiados es el Kevlar, una fibra sintética hecha de poliamida aromática (aramida) con el que se hacen multicapas junto con otro material tal como espuma o fieltro que permiten reducir el impacto. De esta forma se busca que las capas del material que reduce el impacto estén comprimidas y que el impacto del proyectil sea distribuido por toda el área, lo cual permite una desaceleración gradual reduciendo el efecto de la bala. La función del Kevlar es evitar la deformación o el abultamiento de los materiales internos. [1]

Otros materiales que se estudian para la fabricación de chalecos antibalas son los DCP. Según Ogawa, T. (1995. *Diacetylenes in polymeric systems*) [2] los DCP poseen enlaces triples dentro de la cadena del polímero que pueden reticular fácilmente y formar redes interpenetradas (IPN's) por lo cual son duros pero frágiles al impacto.

Los materiales que forman IPN's por reticulación pueden ser utilizados en casi cualquier aplicación que se requieran materiales termoestables con un grado de flexibilidad o de absorción de alta energía debido a que no cambia su estructura al someterlos a estas condiciones. [3] Por otro lado, es conocido que el PU es un material flexible y de bajo costo que se produce comercialmente de manera muy sencilla, por lo que dentro de este trabajo se realizaron composites poliméricos de poliuretano (PU) con polímeros que contienen diacetilenos (DCP) para combinar las propiedades mecánicas de ambos.

### **3. GENERALIDADES**

Los polímeros naturales tal como la lana, el algodón y la celulosa fueron los primeros polímeros que se utilizaron y que se modificaron para mejorar sus propiedades. [4] La baquelita fue uno de los primeros polímeros sintetizados y la cual tuvo diversas aplicaciones, desde la industria eléctrica hasta los discos de vinilo. Posteriormente se sintetizaron otros polímeros de los cuales muchos se obtuvieron de manera casi empírica. [5]

#### **3.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO**

Los polímeros son macromoléculas que se componen por la repetición de estructuras químicas simples llamadas monómeros [5]. Para que una molécula química sencilla se considere o clasifique como monómero es necesario que posea dos o más sitios de enlaces a través de los cuales se puedan unir otros monómeros para formar la cadena polimérica. Al número de sitios de enlace se le denomina funcionalidad; monómeros bifuncionales dan lugar a estructuras o cadenas lineales, pero si el monómero es polifuncional, se forman polímeros ramificados. Cada unidad repetitiva o unida monomérica, es un eslabón de la cadena macromolecular unida entre sí por enlaces covalentes. Se les considera polímeros a las moléculas con masa molecular superior a  $10^3$ – $10^4$  pudiendo llegar hasta el orden de  $10^{10}$ ; este elevado peso molecular les confiere propiedades únicas. [6]

#### **3.2 CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS [6]**

Los polímeros son clasificados dependiendo del criterio que se tome en cuenta, puede ser por la composición de sus monómeros, por el origen, por la estructura de cadena, por su comportamiento térmico, por mecanismo de polimerización y por la aplicación.

##### **3.2.1 COMPOSICIÓN DE MONÓMEROS**

Si el polímero está conformado por un solo tipo de monómero se le conoce como homopolímero y si tiene dos monómeros se le conoce como copolímero y si poseen 3 monómeros se les conoce como terpolímeros.

Los copolímeros pueden ser clasificados en:

- i) *Copolímero estadístico*. La distribución de dos monómeros en la cadena es al azar, pero influenciada por las reactividades individuales de los monómeros. Tienen la forma ~AAABBBBABABAABBABAAB~
- ii) *Copolímeros alternados*. Tienen un ordenamiento regular. ~ABABABABA~
- iii) *Copolímero de bloque*. Poseen un ordenamiento específico de un determinado número de unidades monoméricas del tipo A seguidas de un determinado número de moléculas del tipo B. ~AAABBBBAAABBBBAAA~
- iv) *Copolímero de injerto*. Sobre puntos específicos de una cadena del polímero ya formada se hace crecer una ramificación de otro monómero.
- v) *Copolímero entrecruzado*. Uno de los monómeros tiene una funcionalidad mayor a dos y da lugar a estructuras ramificadas tridimensionales.

### 53.2.2 ORIGEN

- i) *Naturales*, tal como la celulosa, caucho natural, proteínas y ácidos nucleicos.
- ii) *Sintéticos orgánicos*. Todos aquéllos que se obtienen a partir de la reacción de monómeros orgánicos. Por ejemplo, el poliestireno, PVC, polimetacrilato de metilo, entre otros.
- iii) *Polímeros semi-sintéticos*. Se obtienen de reacciones químicas aplicadas a polímeros naturales como por ejemplo la nitrocelulosa, los ésteres o caucho natural vulcanizado.
- iv) *Polímeros inorgánicos*. Silicatos naturales y polisiloxanos sintéticos.

### 3.2.3 ESTRUCTURA DE LA CADENA

- i) *Cadena lineal*. Formada por una única cadena de monómeros ~AAAAAA~
- ii) *Cadena ramificada*. Cuando la cadena lineal de monómeros presenta ramificaciones.
- iii) *Redes poliméricas de dos o tres dimensiones*. Al formarse entrecruzamientos por el enlace entre átomos de distintas cadenas dentro del mismo polímero.
- iv) *En escalera*. Cuando se enlazan dos cadenas mediante diversos enlaces.

### 3.2.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO

- i) *Termoplásticos*. Polímeros que se funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, se estabilizan al enfriar. Ejemplos: poliestireno, PVC.
- ii) *Termoestables*. Polímeros entrecruzados que se obtienen a partir de monómeros que reaccionan entre ellos. Conservan su forma al calentar debido a que sus cadenas son muy rígidas y están entrecruzadas. Ejemplo: resinas epoxi, poliuretanos.

### 3.2.5 MECANISMO DE REACCIÓN

Los polímeros pueden ser clasificados por la forma en que polimerizan.

- i) *Polimerización por adición*. La reacción de polimerización tiene lugar por la apertura de un doble enlace formando un centro activo y adición sucesiva de moléculas de monómero. Ejemplos: polietileno.
- ii) *Polimerización por condensación*. Sucede cuando reaccionan dos o más moléculas de monómeros con grupos funcionales con la pérdida de una molécula pequeña, por lo general agua o amoníaco. Ejemplo: nylon, poliuretano.
- iii) *Polimerización por apertura de anillo*. Sucede por la apertura del anillo de monómeros cíclicos por medio de un catalizador.

### 3.2.6 APLICACIÓN

Finalmente, pueden ser clasificados dependiendo de la aplicación del polímero como:

- i) *Plásticos*. Que poseen dentro de un intervalo de temperaturas propiedades de elasticidad y flexibilidad que permiten moldearlos y adaptarlos a diferentes formas y aplicaciones.
- ii) *Fibras sintéticas*. Son hebras largas y finas parecidas al cabello que se emplean para tejidos como ropa.

- iii) *Elastómeros*. Materiales que presentan propiedades elásticas, que pueden sufrir deformaciones recuperando su forma original una vez que cesa el esfuerzo externo. Ejemplo de ellos es la goma de caucho.
- iv) *Recubrimientos y adhesivos*. Materiales que son depositados sobre la superficie de un objeto para mejorar las propiedades del sustrato, como resistencia a la corrosión al desgaste, entre otras. Los adhesivos son aquéllos que mantienen unidos a dos o más cuerpos por contacto superficial. Algunos ejemplos de ellos son los pegamentos de poliuretano, etilénicos, de caucho sintético, entre otros.

### **3.3 RETICULACIÓN O ENTRECRUZAMIENTO (FORMACIÓN DE GEL) [6]**

Generalmente, cuando se aplica calor a un polímero lineal este se funde y se le llama termoplástico, sin embargo, se puede prevenir este efecto con un fenómeno conocido como reticulación. La reticulación se genera cuando se forman enlaces entre las cadenas poliméricas formándose una red; el polímero se vuelve estable a cierto rango de temperatura y aumenta su dureza. El resultado es un polímero termoestable que no se funde cuando se le aplica calor. Un ejemplo de la reticulación cuando se mezcla hule con azufre para mejorar las propiedades mecánicas de las llantas (vulcanización).

### **3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS**

#### **3.4.1 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO**

Existen diversos métodos experimentales para analizar compuestos químicos mediante el uso del espectro electromagnético. Algunos de estos métodos son la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), y Raman. Cada una de estas técnicas induce diferentes fenómenos en las moléculas lo cual permite estudiarlas. En la figura 1 se muestra un diagrama del espectro electromagnético en el cual se indican las técnicas espectroscópicas que se pueden usar a diferentes longitudes de onda, así como la excitación que se genera dentro de la molécula. Como se puede observar, la resonancia magnética nuclear excita la rotación mientras que el FT-IR excita la vibración, esto debido a las diferentes energías que se inciden en cada técnica espectroscópica.

[7]

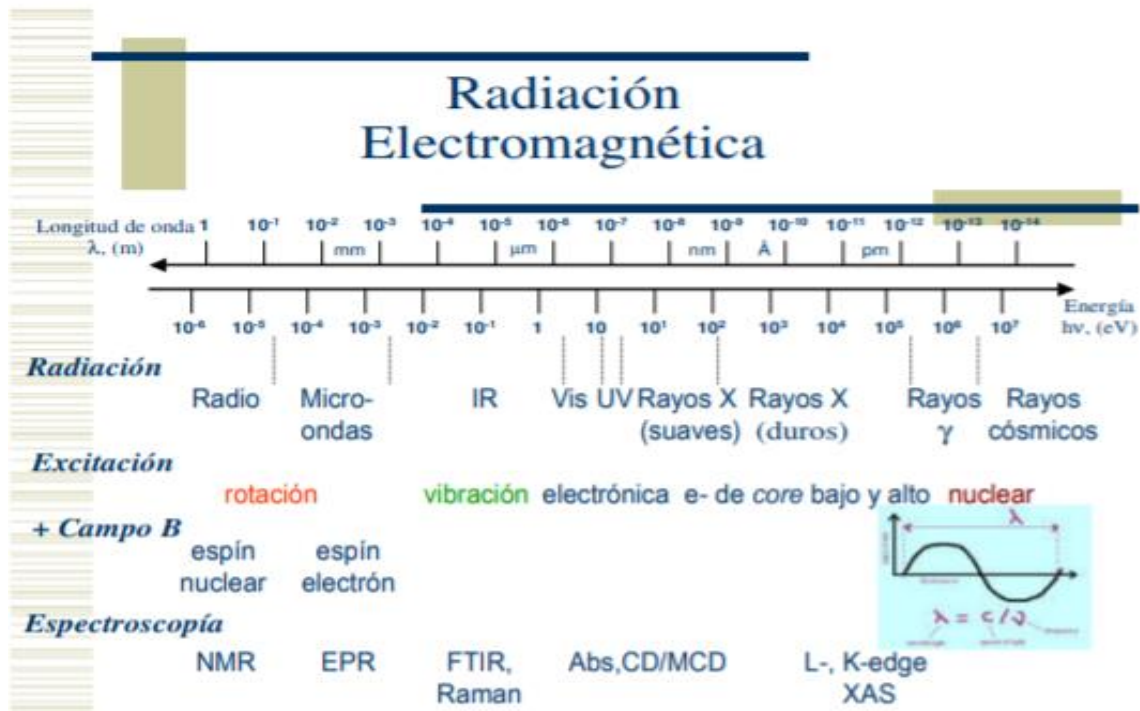


Figura 1. Diagrama de diferentes técnicas de espectroscopía con diferentes longitudes de onda. [7].

### 3.4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

El espectro se obtiene cuando se le incide luz infrarroja a la muestra y se grafican los picos de absorción de esta. Estos picos son causados por la absorción electromagnética y su conversión a movimientos moleculares dentro del polímero, puesto que la energía total de las moléculas consiste en las contribuciones (de energía) rotacional, vibracional y electrónica. [5]

Estas interacciones entre la luz incidente y las moléculas las podemos explicar ya que la molécula no es rígida y se puede comparar con un sistema de esferas y resortes donde las esferas son los átomos y los resortes los enlaces moleculares.


Existen dos principales vibraciones que son la de estiramiento en la cual la distancia entre dos átomos aumenta y disminuye, pero ambos átomos permanecen en el mismo eje de enlace, y la vibración de flexión en la cual la posición de los átomos varía con respecto al eje de enlace original.

Las vibraciones de flexión generalmente necesitan menor energía y ocurren a longitudes de onda mayores y las vibraciones de estiramiento dependen de la fuerza de los enlaces, por ejemplo, el enlace triple necesita mayor energía ( $2300\text{ cm}^{-1}$ ) que un enlace doble ( $1900\text{ cm}^{-1}$ ).

Las vibraciones de estiramiento y de flexión de un enlace ocurren a determinadas frecuencias cuantizadas. Una vez que la molécula absorbe luz infrarroja pasa a un estado vibracional de mayor energía, y cuando la molécula pasa del estado excitado al estado fundamental o basal, la energía absorbida es liberada en forma de calor.

El espectro de FT-IR muestra en la escala horizontal el número de onda en orden decreciente desde los  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $670\text{ cm}^{-1}$  y en la escala vertical el porcentaje de transmitancia. Por lo que el espectro de infrarrojo permite conocer la estructura de un compuesto desconocido ya que el número de onda indica los grupos funcionales que se encuentran en una molécula. [8] En la siguiente tabla se muestran algunos grupos funcionales con sus respectivos números de onda.

*Tabla 1. Ejemplo de algunos grupos funcionales y sus números de onda. [9]*

<b>Grupos funcionales</b>	<b>Número de onda [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
HC≡C- (terminal)	3250–3325
-CH <sub>3</sub>	2870–2960
-CH <sub>2</sub>	2850–2925
-C≡C- (central)	2200–2190
-RCOOH	1700–1725
	1450–1600

### 3.4.1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) [10]

Tiene como fundamento que los núcleos tienen un espín, es decir, que gira sobre su propio eje. Si se considera que el protón es el núcleo más simple, se puede tomar como una unidad giratoria de carga positiva. En ausencia de un campo magnético externo, los ejes de rotación de los protones están orientados aleatoriamente, cuando son sometidos a un campo magnético externo, se alinearán en paralelo (espín alfa  $\alpha$ ) o antiparalelo (espín beta  $\beta$ ).




Estas dos orientaciones son diferentes en energía, la orientación paralela es más baja de energía que la antiparalela, y por ello no participan en igual medida. Dentro de una muestra, cada protón se orienta hacia un estado, ya sea alfa o beta, siendo alfa el de mayor número de protones por ser el de menor energía.

Si los protones orientados reciben radiación electromagnética de una frecuencia apropiada, ocurre una absorción de energía con la cual un protón en estado alfa puede ser promovido al estado beta; cuando esto ocurre, se dice que el núcleo está en resonancia con la radiación electromagnética aplicada.

En los compuestos orgánicos, los protones están rodeados de electrones que protegen del campo magnético externo. La rotación de la nube electrónica alrededor de cada núcleo se opone al campo externo por lo que este campo debe ser más intenso para que se presente la resonancia a una frecuencia dada. En la tabla 2 se muestran diferentes tipos de protones y el desplazamiento químico observado en los espectros de RMN.

La muestra analizada se disuelve en un disolvente libre de protones y se coloca en un tubo de vidrio, entre polos de un imán, rodeado de bobinas emisoras y receptoras de radiofrecuencia. Los núcleos son perturbados por la radiofrecuencia y estas perturbaciones son detectadas por el receptor que grafica los resultados de absorciones de energía en el eje vertical y la diferencia de intensidad del campo efectivo que percibe el núcleo en el eje horizontal. Los valores mayores del campo magnético se sitúan hacia la derecha y los valores más bajo a la izquierda. La absorción de protones más protegidos aparece a campos altos y los menos protegidos indican campos bajos.

Tabla 2. Desplazamiento químico de algunos tipos de protones. [10]

Tipo de protón	Desplazamiento químico [ppm]
HC≡C- (terminal)	2.5–3.1
-CH <sub>3</sub>	0.7–1.5
-CH <sub>2</sub>	1.2–1.4
RCOOH	10–12
	6–9

### 3.4.2 DETERMINACION DE PESO MOLECULAR.

Debido a las características propias de los polímeros una muestra está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos, pero con distinta longitud de cadena, y en consecuencia por diferente peso molecular, por ello se les considera polidispersos. Sólo es posible determinar un peso molecular promedio relativo a todas las moléculas presentes en la muestra tomada y es un criterio para determinar el tamaño de la cadena, a mayor peso molecular corresponde una cadena más grande. Existen diferentes métodos para la determinación del peso molecular de los polímeros, entre ellos la crioscopia, ultracentrifugación, difusión, presión osmótica y la viscosidad. [11].

Desde el trabajo de Staudinger (1930) se reconoció la utilidad de la viscosidad de una solución como medida del peso molecular. La medida de la viscosidad ( $\eta$ ) se realiza mediante la comparación del tiempo de flujo requerido para un volumen específico de solución polimérica para atravesar un tubo con respecto al tiempo de flujo de un solvente dado a la misma temperatura en el mismo volumen.

La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) es a una concentración específica (generalmente 0.5 g/dL), de esta manera, la baja concentración hace que la densidad de la solución se casi igual a la densidad del solvente y así las mediciones se reducen únicamente a la comparación del tiempo de flujo de una solución polimérica y el tiempo de flujo del solvente. Para evitar errores se toman tiempos mayores a los 100 segundos y las ecuaciones que se utilizan para la determinación del peso molecular mediante la viscosidad de la solución son las siguientes:

$$\text{Viscosidad relativa} \quad \eta_{relativa} = \frac{t_{disolución}}{t_0} \quad \text{ec. 1}$$

$$\text{Viscosidad inherente} \quad \eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{relativa})}{c} \quad \text{ec. 2}$$

$$\text{Viscosidad específica} \quad \eta_{específica} = \eta_{relativa} - 1 \quad \text{ec. 3}$$

$$\text{Viscosidad reducida} \quad \eta_{reducida} = \frac{\eta_{específica}}{c} \quad \text{ec. 4}$$

Donde,  $\eta$  es la viscosidad,  $c$  concentración de la disolución y  $t$  es el tiempo.

Es importante señalar que la viscosimetría no proporciona valores exactos del peso molecular sino una medida relativa del mismo. [11] [12]

### 3.4.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) [13]

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), es una técnica experimental que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia. El análisis puede ser cuando la muestra es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. El conocimiento de la estabilidad térmica de un material es importante para los materiales que se utilizarán a nivel industrial.

Para realizar el análisis, se dispone de dos cápsulas, la primera contiene la muestra a analizar mientras que la segunda está vacía y sirve de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Cuando un proceso exotérmico o endotérmico ocurre, el equipo compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Entre las diversas utilidades que tiene este estudio se destacan la determinación de temperaturas características de transformación o transición como la transición vítrea, cristalización, fusión, ebullición, así como la estabilidad térmica de los materiales, en la figura 2 se observan la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

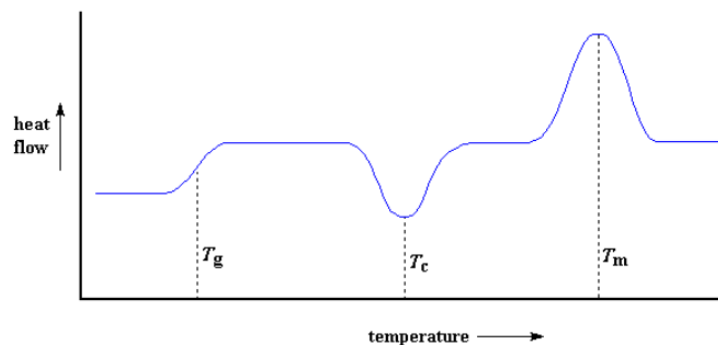


Figura 2. Termograma de DSC [13]

### 3.4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Se estudian las propiedades mecánicas de los polímeros, sometiéndolos a esfuerzos mecánicos que ayudan a definir sus aplicaciones. Un ejemplo de los esfuerzos mecánicos a los que son sometidos los polímeros es la fuerza de tensión. La fuerza de tensión está definida como el esfuerzo antes de la ruptura durante una elongación de la muestra [14]. Para los polímeros de bajo peso molecular la fuerza de tensión tiende a cero y, conforme el peso molecular aumenta, la fuerza de tensión también se incrementa rápidamente. Para polímeros de infinito peso molecular se predice que el valor de la fuerza de tensión llega a un valor asintótico.

En experimentos de fuerza de tensión contra esfuerzo la muestra es estirada hasta que se rompe, generalmente es un estudio relativamente lento ya que va en mm/s. La energía que se aplica puede generar agrietamiento, rompimiento o cizalladura en la muestra. Este tipo de ensayos genera una gráfica de esfuerzo (eje y) contra deformación (eje x), la pendiente de esas curvas es el módulo de Young o módulo de elasticidad; el módulo de Young puede ser definido como la resistencia del material a la deformación elástica. Mientras más grande sea el módulo más rígido es el material, en otras palabras, si el material tiene un módulo de Young alto, tiene una baja elasticidad. [14]

Existen 3 tipos de curvas en la gráfica de esfuerzo contra deformación, la primera es plásticos frágiles que tienen una fractura al 1 o 2 % de deformación. La segunda es de los plásticos resistentes, estos son semi cristalinos, su módulo de Young está dado por la pendiente de la curva y tienen una elongación de aproximadamente el 50 % antes de la fractura. La tercera curva es de elastómeros, en este caso, la fractura puede darse en elongaciones mucho mayores al 100 % (Figura 3).

La fuerza de tensión es el comportamiento que más se reporta para polímeros y el menos caro, sin embargo, la dureza suele ser un parámetro más útil. [5]

Los polímeros, dependiendo de su módulo de Young tienen diferentes transiciones. A bajas temperaturas, solo los movimientos vibracionales son permitidos por ello el polímero es duro y vidrioso. En la transición vítrea ( $T_g$ ), el polímero se ablanda y el módulo cae tres órdenes de

magnitud y se vuelve elástico. Si se sigue aumentando la temperatura se pasa por el estado de meseta elástica, flujo elástico y flujo viscoso. Ejemplo de estas regiones se muestran en la tabla 3:

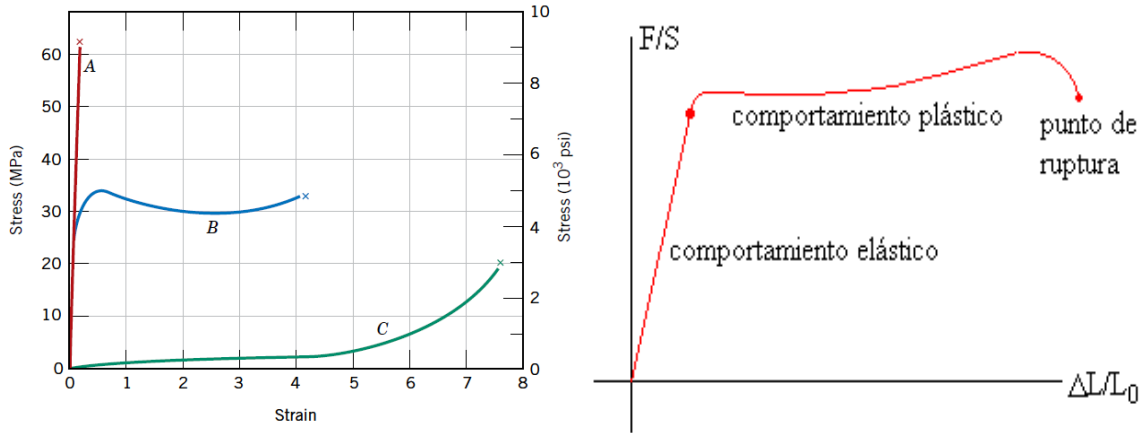


Figura 3. Izquierda: Gráfica de deformación contra esfuerzo de: A polímeros frágiles, B plásticos resistentes, C elastómeros. Derecha: comportamientos elástico, plástico y punto de ruptura. [14]

Tabla 3. Comportamiento viscoelástico de los polímeros comunes a temperatura ambiente. [5]

Región	Aplicación
Vítrea	Plástico
Transición vítrea	Pintura de látex
Meseta elástica	Ligas
Flujo elástico	Goma de mascar
Flujo viscoso	Lubricantes

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de la temperatura y del peso molecular principalmente.

### 3.5 REACCIONES EMPLEADAS EN EL PRESENTE TRABAJO.

#### 3.5.1 SÍNTESIS DE DIACETILENOS

Para la obtención de diacetilenos se utiliza comúnmente la reacción de acoplamiento oxidativo tipo Glaser o reacción de Hay. Es una reacción que ocurre en condiciones suaves (temperaturas

moderadas) haciendo uso del complejo de tetrametiletildiamina–Cloruro de cobre y la formación del acetiluro de cobre en presencia de oxígeno molecular. Los diacetilenos se obtienen con alto rendimiento tanto en disolventes orgánicos como en acuosos. La reacción en general requiere de poca energía de activación para cada paso de condensación. [15].

Una vez establecida la síntesis de diacetilenos, en 1969, Wegner reportó la polimerización de diacetilenos en estado sólido por medio de irradiación de luz UV o gamma, calentamiento antes del punto de fusión o por presión mecánica. Dicha polimerización sucede rápidamente y se le conoce como reacción topoquímica. Es una polimerización de adición 1,4 es decir, que se lleva a cabo sólo si la distancia entre el carbono 1 de un diacetileno y el carbono 4 de la molécula de diacetileno adyacente es de aproximadamente 5 Å y el eje de polimerización es de 45° como se muestra en la figura 4. [16]

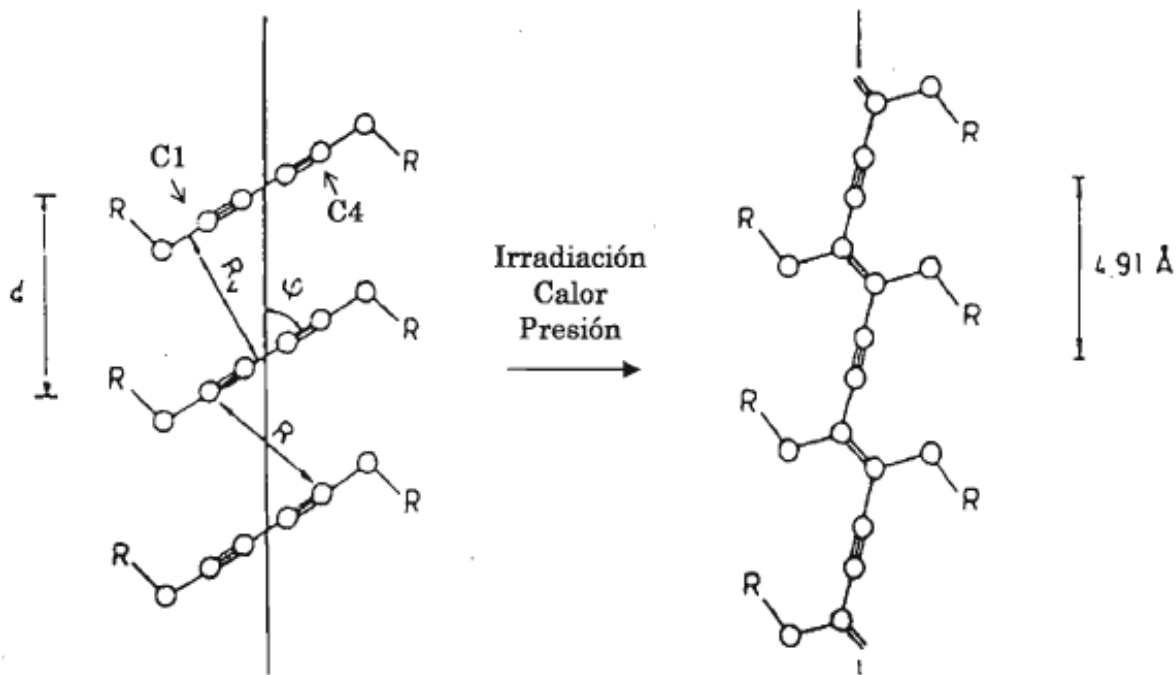


Figura 4. Polimerización topoquímica [16]

Sin embargo, no todos diacetilenos polimerizan en esta manera. Esto depende de la estructura química del diacetileno en estado sólido (cristalino) ya que algunos no polimerizan con la luz en

estado sólido, pero sí polimerizan cuando se calienta por arriba del punto de fusión. En este caso, el producto no tiene estructura definida como se muestra en figura 4.

### 3.5.2 SÍNTESIS DE WILLIAMSON PARA LA OBTENCIÓN DE ÉTERES

La síntesis de Williamson fue descubierta en 1850 y sigue siendo uno de los métodos más empleados para la producción de éteres. Para que la síntesis de éteres se lleve a cabo es necesario un ion alcóxido que reaccionara con un halogenuro de alquilo. Generalmente, los alcóxidos se obtienen por la reacción ácido-base de un alcohol con una base fuerte como el hidróxido de sodio para generar una sal de sodio del alcohol y agua. (Figura 5). [10]

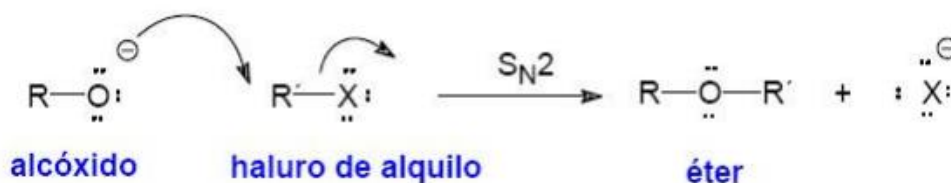


Figura 5. Síntesis de Williamson. [17]

El átomo de carbono unido al átomo electronegativo es electrofílico debido a que la densidad de la nube electrónica es atraída hacia el elemento electronegativo, dejando al átomo de carbono con una carga parcial positiva de tal forma que pueda ser atacado por un nucleófilo. El proceso se realiza en una sola etapa sin intermediarios. [17]

### 3.5.3 SÍNTESIS DE URETANOS

#### 3.5.3.1 REACCIÓN DE DIOLES CON ISOCIANATOS [18] [19]

Los poliuretanos presentan una amplia gama de aplicaciones que les permiten introducirse en el mercado y su producción resulta fácil además de ser económicos. La preparación de los poliuretanos puede ser en masa o en disolución, en ambos casos con la ayuda de un catalizador para acelerar la reacción.

La polimerización en masa ha sido el proceso más utilizado a nivel industrial por la ausencia de contaminación por disolventes, mientras que la polimerización en disolución puede llevarse a cabo por procesos de uno o dos pasos.

El poliuretano fue sintetizado por primera vez en 1937 por Otto Bayer mediante la adición de un isocianato y un compuesto hidroxilado o diol que puede ser de cadena larga o corta.

La reacción más representativa es la formación de derivados del ácido carbámico a través de la inserción de un protón que proviene de un reactivo nucleofílico (HX) al radical isocianato (N=C=O) como se muestra en la figura 6. La reacción puede ser catalizada por una amina o ácido mineral (figura 6).

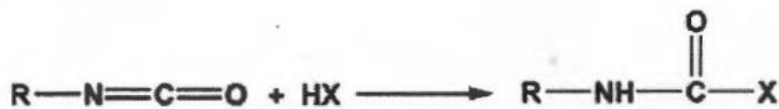


Figura 6. Reacción de ácido carbámico [19].

Cuando el reactivo nucleofílico contiene grupos OH en su estructura, el resultado es la formación de uretanos (Figura 7).



Figura 7. Formación de uretanos [19]

### 3.5.3.2 CLOROFORMATO CON AMINAS

Una alternativa para la síntesis de poliuretanos es el método de policondensación de aminas con cloroformatos debido a la demanda de un proceso más amigable con el medio ambiente. Este método puede ser usado con precursores de uretano que contengan el grupo funcional e hidroxilo en la misma molécula. En 1960, Morgan desarrollo un método de síntesis de poliuretano basado en la reacción de alquileo bis(cloroformato) con diaminas, la reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente como se muestra en la siguiente figura (Figura 8). [20]



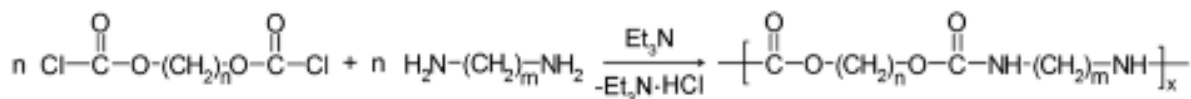


Figura 8. Reacción de cloroformatos con aminas. [20]

### 3.5.4 POLÍMEROS QUE CONTIENEN DIACETILENO (DCP)

En el caso de los DCP, existen 3 tipos diferentes de polímeros dependiendo de los grupos espaciadores (figura 9): (1) cristalino y fotosensible, (2) cristalino y no fotosensible, y (3) amorfo no fotosensible pero que polimerizan arriba de su Tg. En los trabajos de esta tesis, los polímeros son del tipo (3). En la figura 9 se aprecian en [A] polímeros que son cospolimerizable topoquímicamente, [B] polímero de [A] cospolimerizado, [C] polímero no cospolimerizable topoquímicamente, [D] cadenas poliméricas orientadas para una polimerización 1,2, y [E] cospolimerización tipo 1,2. xxxxx es un grupo espaciador.

Los polímeros del tipo (1) pueden ser útiles para dispositivos de óptica no lineal de tercer orden, sin embargo, no es fácil obtener películas transparentes debido a su cristalinidad. Los de tipo (3) son más interesantes. Los polímeros del tipo (3) tienen varias aplicaciones por su capacidad de reticulación tales como resinas termofijas, pegamentos, materiales con mejores propiedades mecánicas, películas para óptica no lineal de segundo orden y para fijar la orientación de cromóforos.

Existen diversos factores que afectan el peso molecular de los DCP como la temperatura, impurezas, disolvente utilizado y la cantidad de catalizador. En el caso del catalizador, al llevarse a cabo la reacción, el conjugado que se forma de TMEDA–CuCl permite que el monómero polimerice y si no se usa la cantidad adecuada es posible que el catalizador no alcance a regenerarse o que se obtenga un polímero de bajo peso molecular. La temperatura también influye, porque puede haber reticulación del polímero si hay un aumento en la temperatura, así como el disolvente en el que se lleva a cabo la reacción ya que los reactivos tienen que ser solubles en disolventes orgánicos. [2]

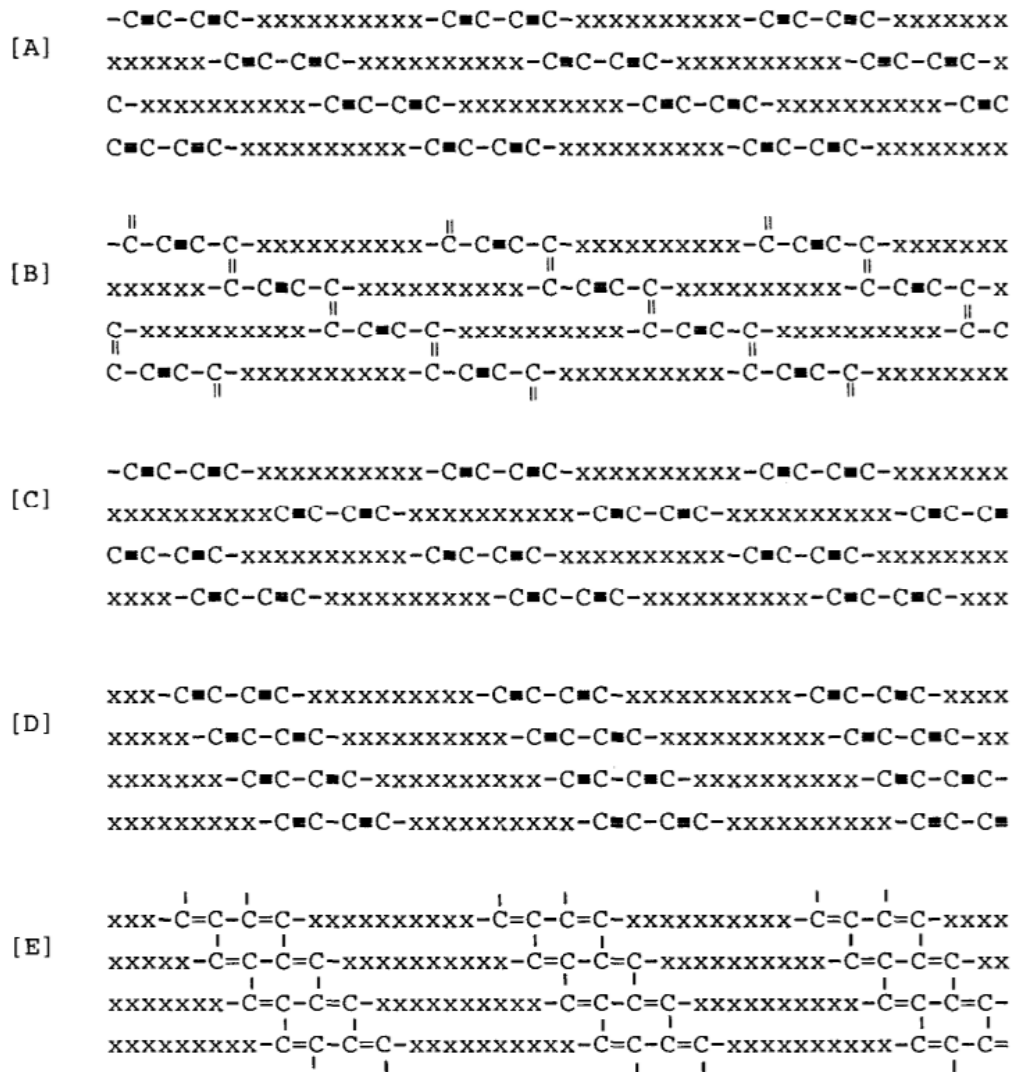


Figura 9. Diferentes tipos de DCP [2]

### 3.5.5 COMPOSITOS Y REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN'S) [21] [3]

Los compositos son materiales que están constituidos por más de un componente [22], una IPN se define como la combinación de dos polímeros concatenados en forma de red. Una de ellas es polimerizada o reticulada en la presencia de la otra. Existen diversos tipos dependiendo de sus características: la red secuencial, red simultánea, de látex, de gradiente, termoplástica y semi IPN.

- En la red polimérica secuencial se sintetiza primero la red del polímero I y posteriormente se añade el monómero II junto con un agente reticulante para que polimerice dentro de la red inicial.

- La red simultánea es cuando se agregan los monómeros de los polímeros y se mezclan para que haya una polimerización simultánea de ambos polímeros y queden entrecruzados desde la síntesis.
- Las redes de látex están sintetizadas en solución acuosa de la cual se hacen películas para su posterior entrecruzamiento o reticulación.
- Las redes por gradiente se caracterizan porque la densidad de reticulación en el material varía de lugar a lugar a nivel macroscópico. Esto debido a que el segundo polímero que se quiere entrecruzar es polimerizado muy rápidamente antes de que el monómero se difunda por toda la red del polímero inicial.
- Las redes termoplásticas utilizan reticulación física más que química. Generalmente son para copolímeros de bloque y a altas temperatura se vuelven líquidos.
- Finalmente, las semi IPN's son aquéllas en las que existen reticulación parcial del polímero, es decir, existen partes del polímero que siguen siendo lineales o ramificadas pero que no están reticuladas entre sí.

## **4. OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN**

### **4.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener compositos poliméricos con propiedades mecánicas fuertes y livianos.

### **4.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

Sintetizar y caracterizar monómeros bisacetilénicos del tipo uretano y éter.

Obtener polímeros y copolímeros que contienen diacetileno

Obtener compositos de poliuretano con polímeros y copolímeros que contienen diacetileno

Estudiar el comportamiento de la concentración de polímeros que contienen diacetileno con respecto a las propiedades mecánicas de los compositos.

### **4.3 HIPÓTESIS**

La incorporación de diacetilenos dentro de la cadena polimérica mejorará las propiedades mecánicas del composito polimérico.

### **4.4 JUSTIFICACIÓN**

El poliuretano se conoce que es un material flexible y de bajo costo con muchas aplicaciones comerciales tales como piel sintética, pinturas, adhesivos, entre otros. Si este se mezcla con otro polímero, las propiedades mecánicas de ambos se combinan dando como resultado un composito polimérico con características de ambos materiales. Por lo que, en este trabajo se estudiaron las propiedades mecánicas de poliuretano mezclado con polímeros que contienen diacetileno, los cuales tienen la característica de formar redes a través de los enlaces diacetilénicos con el objeto de obtener materiales con propiedades mecánicas fuertes con posible aplicación de estos compositos en la fabricación de chalecos antibalas.

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1 MATERIALES

Los disolventes y reactivos se usaron sin purificación previa y fueron provistos por Aldrich, a menos que se especifique. Las características de los reactivos y disolventes empleados se mencionan a continuación: Piperazina 99%, trietilamina 99.5%, cloroformato de propargilo 98%, diclorometano (DCM) 99.9%, metanol 99.9%, etanol 99.9%, bisfenol A (BPA) 97%, dimetilformamida (DMF) 99.9%, cloruro de cobre (CuCl) 97% purificado antes de su uso, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) 99%, hidróxido de amonio 30%, bromuro de propargilo 80% en tolueno, Hidróxido de sodio (NaOH) provisto por Macron, El poliuretano es comercial, LARIPUR S860, Novotex.

Las abreviaciones para los compuestos estudiados se muestran a continuación en la Tabla 4.

*Tabla 4. Lista de abreviaciones*

<b>Abreviación</b>	<b>Descripción</b>
PU	Poliuretano
BPA	Monómero de Bisfenol A de propargilo
PBPA	Polímero de Bisfenol A
PIP	Monómero de Piperazina
PPIP	Polímero de PIP
Copoly 1	PBPA:PPIP 1:1
Copoly 1 A	PBPA:PPIP 1:1 (16/06/18)
Copoly 1 B	PBPA:PPIP 1:1 (20/08/18)
Copoly 2	PBPA:PPIP 3:1
A	PU+PBPA
B	PU+Copoly 1
C	PU+Copoly 2
D	PU+PPIP

## 5.2 CARACTERIZACIÓN

Se utilizó la espectroscopia de FT–IR empleando un equipo Bruker Tensor 27. Para los monómeros se preparó una mezcla de la muestra con KBr, los cuales se molieron juntos con ayuda de un mortero y posteriormente se hizo una pastilla. Para los polímeros se usó una pastilla de KBr a la cual se le aplicó una gota del polímero disuelto en cloroformo y se dejó evaporar antes de tomar el espectro.

Para la resonancia magnética nuclear se utilizó un Espectrómetro Bruker a 400 MHz. Se usaron disolventes deuterados de cloroformo y dimetilformamida con un estándar interno de tetrametilsilano (TMS).

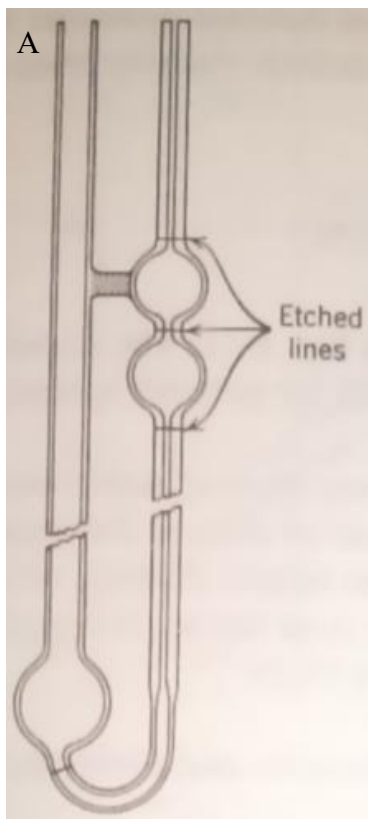
Para la determinación del punto de fusión para BPA y PIP se usó un equipo de Fisher-Jhons. El equipo está conformado por una platina (portamuestra), una lupa (para observar el material a fundir), una lámpara (para iluminar la muestra) y un termómetro (registra la temperatura de fusión) y se usan cubreobjetos como portamuestras sobre la platina del equipo. La cantidad de muestra que se emplea para la determinación del punto de fusión son  $\mu\text{g}$ .

Para medir la viscosidad inherente se utilizó un viscosímetro “*Cannon-Fenske*” tamaño 75 (*ACE GLASS*) y un cronómetro. Se prepararon soluciones usando como disolvente DMF a 25 °C. En la tabla 5 se muestran las soluciones que se prepararon para medir la viscosidad. Para el cálculo de la viscosidad inherente se utilizaron las ecuaciones 1 y 2 mencionadas en la sección 4.4.5.

Tabla 5. Soluciones preparadas para medir viscosidad.

<b>Solución</b>	<b>Polímero</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>DMF (mL)</b>	<b>Concentración (g/dL)</b>
<b>1</b>	PU	0.0309	10	0.0000309
<b>2</b>	PBPA	0.0253	10	0.0000253
<b>3</b>	Copoly 1 A	0.0295	10	0.0000295
<b>4</b>	Copoly 1 B	0.0204	10	0.0000204
<b>5</b>	Copoly 2	0.0199	10	0.000199

Para determinar la viscosidad inherente se midió primero el tiempo de caída del disolvente puro (DMF) como control en el viscosímetro. Se vertieron los 10 mL al tubo A, se subió el nivel con una propipeta hasta sobrepasar la marca en la parte superior que se indica en la figura 10 y se quitó la propipeta para dejar caer por gravedad la solución, cuando la disolución pasa por la primera marca, se inicia el cronómetro y cuando pasa por la segunda marca en la parte inferior se detiene el cronómetro. Se realizaron las mediciones 2 veces para cada uno y se calculó un promedio.



*Figura 10. Esquema del viscosímetro utilizado. [9]*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con el equipo Dupont 2100 con una rampa de calentamiento de 20 °C por minuto.

Las propiedades mecánicas se determinaron usando el equipo MTS Synergie 200 a temperatura ambiente con una carga de 100 N. Se hicieron probetas rectangulares de 4 mm de ancho por 25 mm de longitud cortadas de las películas.

## 5.3 OBTENCIÓN DE MONÓMEROS

### 5.3.1 MONOMERO DE PIPERAZINA (PIP)

Para la síntesis de PIP se utilizaron 9.5 g (0.110 moles) de piperazina, 30.5 mL (0.219) de trietilamina (TEA) y 200 mL de diclorometano (DCM), a lo cual se le agrego poco a poco 26 g (0.219 moles) de cloroformato de propargilo. La reacción se dejó 24 h con agitación constante a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado de color amarillo que se filtró y se lavó con abundante agua para eliminar la sal de trietilamina y finalmente se lavó el producto con metanol para eliminar el agua. La reacción es exotérmica.

Una vez obtenido el producto seco, se purificó el sólido por recristalización en etanol; para ello, se calentó etanol hasta cercano el punto de ebullición y se disolvió el monómero con agitación constante. Se agregó carbón activado para eliminar impurezas coloridas y se filtró la solución con papel filtro del número 2. La solución madre se recuperó y se dejó evaporar el etanol durante 72 h para recuperar la mayor cantidad de sólido puro. Los cristales obtenidos fueron almacenados en un frasco color ámbar y resguardados en un refrigerador para proteger de la luz. El producto final fue un sólido de color blanco parecido al talco con punto de fusión de 102–104 °C. En la siguiente figura se muestra la reacción de síntesis (Figura 11).

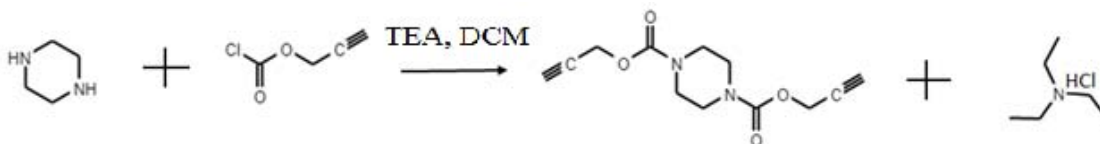


Figura 11. Reacción de síntesis del monómero de piperazina.

### 5.3.2 MONÓMERO DE BISFENOL A (BPA)

Para la síntesis del BPA se utilizaron 68 g (0.298 moles) de Bisfenol A disueltos en 400 ml de metanol, al cual posteriormente se le agregó 24 g (0.596 moles) de hidróxido de sodio; después de 3 horas de reacción se agregaron 66 mL (0.596 moles) de bromuro de propargilo y se dejó la solución en agitación durante 3 semanas (504 h) a 80 °C. Después de 3 semanas el sólido



precipitado de color amarillo se filtró y se dejó secar por 12 h en vacío. Finalmente se lavó con agua para eliminar los subproductos como la sal de bromuro y se dejó secar con la bomba de vacío durante 12 h.

El BPA se recrystalizó con etanol y carbón activado para eliminar el color amarillo. La solución se dejó enfriar y se formaron cristales blancos, los cuales se secaron con bomba de vacío durante 48 h y se guardaron en un frasco ámbar para protegerlos de la luz. El tiempo total de reacción es de 504 h. En la siguiente figura se muestra la ruta de síntesis del BPA obtenido (Figura 12).

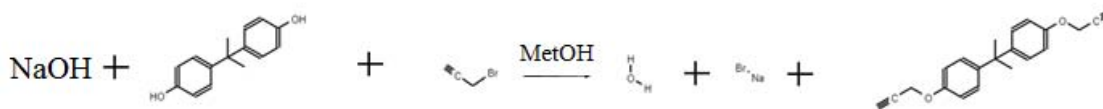


Figura 12. Reacción de síntesis del monómero de bisfenol A.

## 5.4 OBTENCIÓN DE POLÍMEROS

### 5.4.1 POLIMERO DE PIPERAZINA (PIIP)

Para la polimerización del monómero se disolvieron 3 g de PIP en 15 mL de DMF, se agregaron 0.1 g de cloruro de cobre como catalizador y 5 gotas de TMEDA; se burbujeó la solución con oxígeno durante 24 h cubriendo el sistema con aluminio para protegerlo a la exposición de la luz. Cuando la solución aumentó su viscosidad se precipitó en agua (600 mL) con amoníaco (100 mL) para eliminar el cloruro de cobre y se dejó agitando durante 24 h. Posteriormente el polímero se lavó con agua hasta eliminar el cloruro de cobre y se secó con vacío durante 12 h. El polímero se guardó en un frasco color ámbar bajo refrigeración. El tiempo total de la polimerización fue de 24 h y el producto tenía una apariencia como fibras de color grisáceo. A continuación, se muestra la estructura química del polímero obtenido (Figura 13).

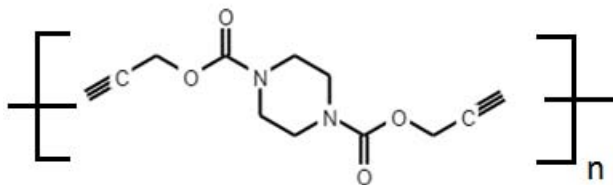


Figura 13. Polímero de piperazina.

## 5.4.2 POLÍMERO DE BISFENOL A (PBPA)

Para la polimerización del BPA, se disolvieron 10 g de BPA en 40 mL de DMF, posteriormente se agregaron 0.2 g de cloruro de cobre y 15 gotas de TMEDA como catalizadores y se agitó la solución burbujeando oxígeno, protegiéndola de la luz con papel aluminio durante 24 h. Cuando aumentó la viscosidad de la solución, esta se precipitó en una mezcla de agua (600 mL) con hidróxido de amonio (100 mL) para eliminar el cloruro de cobre y se dejó agitando durante 24 h obteniéndose una fibra de color grisáceo. Se dejó secando el BPA durante 12 h. El tiempo total de reacción es de 24 h. En la siguiente figura se muestra el polímero de bisfenol A obtenido (Figura 14).

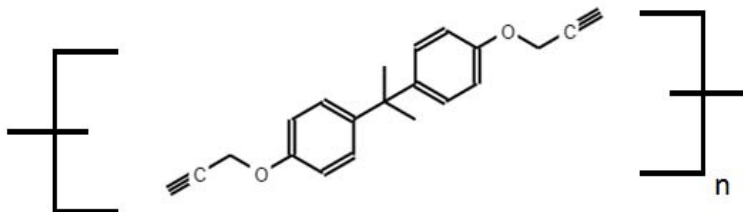


Figura 14. Polímero de bisfenol A obtenido.

## 5.5 OBTENCIÓN DE COPOLIMEROS

### 5.5.1 COPOLÍMERO BPA:PIP (1:1) (Copoly 1)

Para la síntesis de Copoly 1 se utilizaron 10 g de BPA y de PIP respectivamente, 0.4 g de cloruro de cobre, 80 mL de DMF y 20 gotas de TMEDA. Se agregó PIP disuelto en DMF y posteriormente se agregó BPA. Una vez disueltos ambos monómeros se agregó el cloruro de cobre y la TMEDA con burbujeo de oxígeno durante 24 h. El sistema se tapó con papel aluminio para protegerla de la luz y se llevó a cabo a temperatura ambiente. Cuando la solución aumentó su viscosidad se precipitó en una mezcla de agua con amoníaco (6 agua:1 NH<sub>4</sub>) y se dejó 24 h. Posteriormente el Copoly 1 se filtró y se lavó y se dejó secando en vacío durante 12 h. El Copoly 1 se guardó en un frasco ámbar bajo refrigeración. El tiempo total de la polimerización es de 24 h se obtuvo un sólido en forma de fibra de color grisáceo.

### 5.5.2 COPOLÍMERO BPA:PIP (3:1) (Copoly 2)

Para la síntesis del Copoly 2 se utilizaron las mismas condiciones mencionadas anteriormente con el Copoly 1. Sin embargo, las cantidades de PIP y BPA tuvieron una relación de 3:1, por ejemplo, se utilizaron 15 g de BPA y 5 g de PIP.

## 5.6 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS PARA ANÁLISIS DE PROPIEDADES MECÁNICAS

Para la preparación de películas se utilizó un PU comercial Laripur S860 y PPIP, PBPA, Copoly 1, Copoly 2. En la siguiente tabla se muestran las cantidades de polímeros que se emplearon para cada disolución (Tabla 6). En el caso de que la solución contuviera PU, primero se disolvía el PU con DMF durante 12 h antes de agregar otro polímero. Una vez disueltos los polímeros, se desgasificaron todas las soluciones durante 48 h en un equipo de ultrasonido para eliminar el oxígeno disuelto y así evitar burbujas dentro de la película.

Tabla 6. Composición de las soluciones preparadas.

Solución	PU [g]	DCP	DCP [g]	DCP/PU [% wt]	DMF [mL]
1	1	-	0	N/A	25
2	3	PBPA	0.6	20	20
3	3	PBPA	1.2	40	20
4	3	PBPA	1.5	50	20
5	3	PBPA	2	60	25
6	3	PBPA	2.5	80	25
7	3	PBPA	3	100	25
8	3	PBPA	3	100	25
9	3	PBPA	7.5	250	25
10	3	Copoly 1	0.6	20	20
11	3	Copoly 1	1.2	40	20
12	3	Copoly 1	1.2	60	20
13	3	Copoly 1	3	100	25
14	3	Copoly 1	9	300	25
15	3	Copoly 2	6	200	25
16	2	PPIP	2	100	20

Una vez preparadas las disoluciones, se vertió el contenido en una caja Petri de teflón y se calentaron en un horno a 50 °C con vacío de -30 KPa para eliminar el disolvente. Una vez que el disolvente fue eliminado se incrementa el vacío a -80 KPa y se mantiene la temperatura a 50 °C hasta que las películas se secaron completamente.

Posteriormente, las películas se cortaron en tiras para el análisis de las propiedades mecánicas las cuales se sometieron a calentamiento en un horno a 140 °C y 180 °C durante 30 min para comprobar a qué temperatura reaccionan los diacetilenos.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS

Se obtuvieron polímeros del tipo 3 mencionado en la sección 4.5.4, en las siguientes tablas se resumen las características físicas de monómeros y polímeros, así como el disolvente de purificación para los monómeros (Tablas 7–11).

*Tabla 7. Propiedades físicas monómero de BPA*

	<b>Color</b>	<b>Apariencia</b>	<b>Punto de fusión [°C]</b>	<b>Disolvente de purificación</b>	<b>Tiempo de reacción [h]</b>
<b>BPA</b>	blanco	cristales	82	Etanol	504

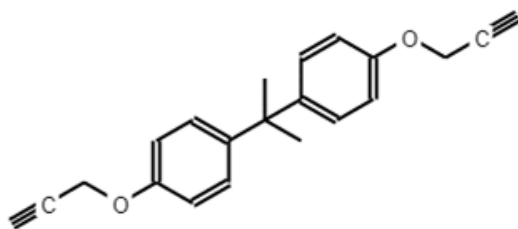


Tabla 8. Propiedades físicas del monómero de PIP

	Color	Apariencia	Punto de fusión [°C]	Disolvente de purificación	Tiempo de reacción [h]
<b>PIP</b>	blanco	Polvo	102–104	Etanol	24

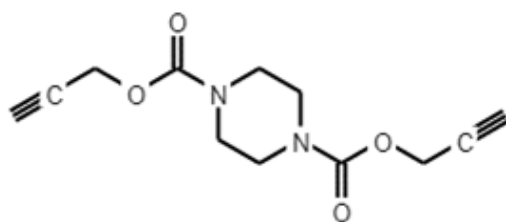


Tabla 9. Propiedades físicas del polímero PBPA

	Color	Apariencia	Tg [°C]	T inicial de exoterma [°C]
<b>PBPA</b>	Grisáceo	Fibra	80	149

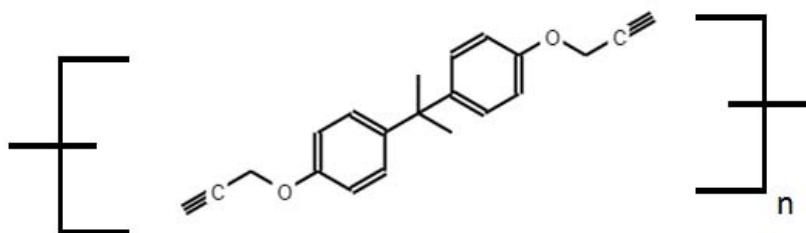


Tabla 10. Propiedades físicas del polímero de PIP

	Color	Apariencia	Tg [°C]	T inicial de exoterma [°C]
<b>PIIP</b>	Grisáceo	Fibra	45	134

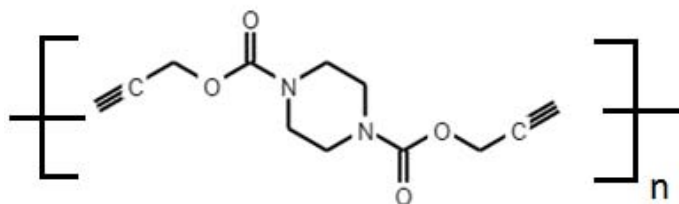


Tabla 11. Propiedades físicas del copolímero 1 y copolímero 2

	Color	Apariencia	Tg [°C]	T inicial de exoterma [°C]
<b>COPOLY 1</b>	Grisáceo	Fibra	–	–
<b>COPOLY 2</b>	Grisáceo	Fibra	85	116

La estructura de los copolímeros es aleatoria ~ABAABBABA~.

## 6.2 ANÁLISIS DE FT-IR Y RMN

Los espectros de FT-IR y RMN de monómeros y polímeros se encuentran en el anexo 1 y 2 respectivamente, así como los espectros de la literatura con los cuales fueron comparados. La interpretación de señales principales de FT-IR para cada compuesto se muestran en las siguientes tablas (Tablas 12–15).

Tabla 12. Monómero de BPA

Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Vibración	Grupo funcional
3250	HC≡	Acetileno terminal
2900	CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Metileno y metilo
2100	–C≡C–	Acetileno central
1500	–C=C	Aromático

Tabla 13. Polímero PBPA

Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Vibración	Grupo funcional
2900	CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Metileno y metilo
2200	–C≡C–	Acetileno central
1500	–C=C	Aromático

Tabla 14. Monómero de PIP

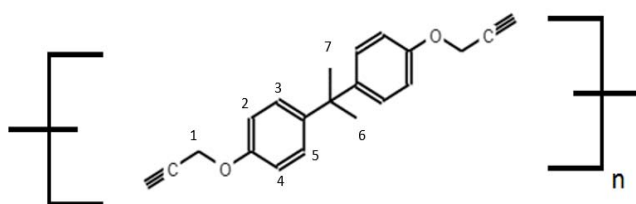
Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Vibración	Grupo Funcional
3250	$\text{HC}\equiv$	Acetileno terminal
2900	$\text{CH}_2$	Metileno
2100	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Acetileno central
1700	$\text{C}=\text{O}$	Carbonilo

Tabla 15. Polímero PPIP

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Vibración	Grupo Funcional
2900	$\text{CH}_2$	Metileno y Metilo
2100	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Acetileno central
1700	$\text{C}=\text{O}$	Carbonilo

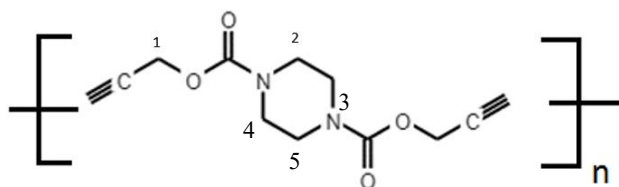
La interpretación de las señales de RMN se muestran en las siguientes tablas (tabla 16–18).

Tabla 16. Señales de RMN para el PBPA



Átomo	Desplazamiento químico [ppm]
1	3.0–5.0
2, 3, 4, 5	6.0–9.0
6, 7	0.7–2.0

Tabla 17. Señales de RMN para el PPIP

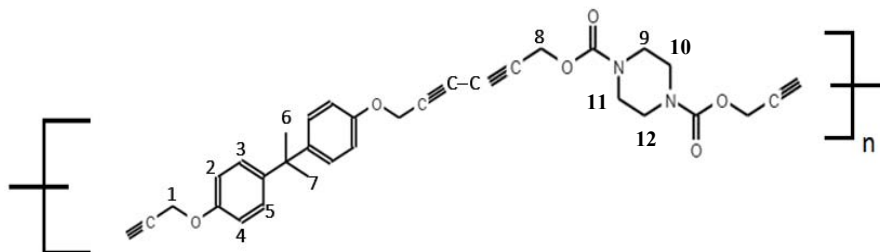


Átomo	Desplazamiento químico [ppm]
1	3.0–5.0

2, 3, 4 y 5

3.0–4.0

Tabla 18. Señales de RMN para el Copoly 1



Átomo	Desplazamiento químico [ppm]
1 y 8	3.0–5.0
2, 3, 4, 5	6.0–9.0
6 y 7	0.7–2.0
9, 10, 11 y 12	3.0–4.0

### 6.3 VISCOSIDAD

En el análisis de la viscosimetría, el tiempo de caída de gota promedio del disolvente (DMF) fue de 119 s. En la tabla 19 se describen los tiempos de gota promedio de cada muestra analizada, así como la viscosidad relativa e inherente determinadas por las ecuaciones 1 y 2 mencionadas en la sección 4.4.5.



Tabla 19. Resultados de viscosidad a 25 °C.

Muestra	Tiempo [s]	Concentración [g/dL]	$\eta$ relativa	$\eta$ inherente
DMF	119	–	–	–
PU	148	0.309	1.24	0.7
PBPA	130	0.253	1.09	0.3
Copoly 1A	134	0.295	1.13	0.4
Copoly 1B	125	0.204	1.05	0.2
Copoly 2	130	0.199	1.09	0.4

Con base en la tabla 19 se puede observar que el PU comercial es el de más alto peso molecular mientras que el Copoly 1B es el de menor peso molecular.

#### 6.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Se obtuvieron datos de la fuerza de tensión, módulo de Young y porcentaje de elongación. Dichos valores se encuentran enlistados en las siguientes tablas (Tabla 20–22).

Tabla 20. Fuerza de tensión [MPa]

Fuerza de Tensión [MPa]				
Muestra	DCP/PU	50 °C	140 °C	180 °C
1	PU	32	–	–
2	0.2(A)	36	27	39
3	0.4(A)	40	38	44
4	0.5(A)	41	35	38
5	0.7(A)	36	37	44
6	0.8(A)	41	34	38
7	1(A)	39	36	34
8	1 (A')	28	23	26
9	1.5(A)	22	23	29
10	0.2(B)	34	40	38
11	0.4(B)	34	40	37
12	0.66(B)	42	39	40
13	1(B)	39	46	45
14	3(B)	28	32	38
15	2(C)	35	34	36
16	1(D)	45	50	38

(A): PBPA, HMW, (A'): PBPA, LMW, (B): Copoly 1, (C): Copoly 2, (D): PPIP

Tabla 21. Deformación [%].

Deformación [%]				
Muestra	DCP/PU	50 °C	140 °C	180 °C
1	PU	890	–	–
2	0.2(A)	840	590	730
3	0.4(A)	630	540	290
4	0.5(A)	550	560	230
5	0.7(A)	400	350	160
6	0.8(A)	590	440	370
7	1(A)	570	570	114
8	1 (A')	420	400	360
9	1.5(A)	180	160	160
10	0.2(B)	750	760	520
11	0.4(B)	580	630	330
12	0.66(B)	421	330	74
13	1(B)	420	280	120
14	3(B)	80	69	48
15	2 (C)	160	140	61
16	1(D)	160	60	18

(A): PBPA, HMW, (A'): PBPA, LMW, (B): Copoly 1, (C): Copoly 2, (D): PPIP

Tabla 22. Módulo de Young [MPa]

Módulo de Young [MPa]				
Muestra	DCP/PU	50 °C	140 °C	180 °C
1	PU	45	–	–
2	0.2(A)	47	34	53
3	0.4(A)	59	69	113
4	0.5(A)	82	75	127
5	0.7(A)	106	140	211
6	0.8(A)	47	64	98
7	1(A)	65	69	148
8	1 (A')	95	84	96
9	1.5(A)	224	230	290
10	0.2(B)	42	43	68
11	0.4(B)	53	56	98
12	0.66(B)	131	130	211
13	1(B)	97	120	202
14	3 (B)	440	520	520
15	2(C)	450	460	510
16	1(D)	270	350	396

(A): PBPA, HMW, (A'): PBPA, LMW, (B): Copoly 1, (C): Copoly 2, (D): PPIP

## 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 7.1 FT-IR

#### BPA y PBPA

En el espectro de FT-IR de BPA se muestra una señal en aproximadamente  $3250\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al acetileno terminal, además se observa un pico en  $2900\text{ cm}^{-1}$  que lo podemos atribuir a los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y metilos ( $\text{CH}_3$ ) así como otro pico definido en  $1500\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los grupos aromáticos; por último, hay una señal en  $1700$  que se atribuye al enlace C-O presente en la estructura del monómero. Con base en este espectro se puede afirmar que el monómero sintetizado tiene los grupos funcionales esperados. Comparado con el espectro de FT-IR obtenido de la literatura, se puede confirmar la presencia de los grupos aromáticos y los grupos metilo y metileno en las longitudes de onda mencionadas anteriormente, así como el enlace C-O en  $1700$ .

Para el caso del PBPA se encontró que el pico en  $1500$  permanece debido a la presencia de los grupos aromáticos dentro del polímero, pero la señal del acetileno terminal desaparece y el acetileno central se vuelve más tenue a comparación del monómero y se desplaza a la izquierda ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ). La señal de los grupos metilo y metileno también se conserva, así como el del enlace C-O que se encuentra en  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Ver anexo 1.

#### PIP y PPIP

Para el caso de PIP existen picos en  $3250\text{ cm}^{-1}$  respectivos del acetileno terminal,  $2900\text{ cm}^{-1}$  para el metileno, y en  $1700\text{ cm}^{-1}$  es el pico característico de los grupos carbonilos. Esto demuestra que el monómero está correctamente sintetizado y que tiene la estructura deseada. Comparado con el espectro tomado de SDBS [23], se pueden apreciar dos picos definidos en  $1700$  para el grupo carbonilo y en  $2900$  que representa el grupo metileno.

El PPIP, se aprecia que el pico correspondiente al acetileno terminal desaparece ya que la molécula ahora es más grande y no posee acetilenos terminales. Sin embargo, el grupo carbonilo sí permanece en la estructura por lo que el pico de  $1700$  se conserva, así como los picos de  $2900$  que

pertenecen a los metilenos. En 2100 aproximadamente se pueden apreciar dos picos relativamente pequeños que pertenecen al acetileno central en la molécula, estos picos son debido a que al polimerizar el monómero los acetilenos dejan de estar en la posición terminal de la molécula y se colocan en la posición central ya que ahí se unen los monómeros. Ver anexo 1.

### **Copoly 1 y Copoly 2**

En el caso de los dos copolímeros, se aprecia que los acetilenos terminales desaparecen debido a la polimerización de los monómeros. Sin embargo, los dos copolímeros tienen las mismas señales que los monómeros lo cual indica que tienen la misma estructura. Ver anexo 1.

## **7.2 RMN**

### **PBPA**

Se ve que para el PBPA hay 4 picos bien definidos. De izquierda a derecha hay dos que van de 6.8-7.2 ppm que se le atribuyen a los grupos aromáticos, luego está el pico en 4.7 ppm respectivo del enlace  $\text{CH}_2\text{-O}$  presente en la estructura y finalmente cerca 1.5 ppm se encuentra la señal debida al enlace C-H del grupo metilo. Con estos espectros se puede confirmar la estructura química del polímero, ya que las señales del espectro son las esperadas con base en la fórmula química.

Vemos que la señal en 1.5 ppm es más intensa que las otras dos porque hay 2 grupos metilos en la estructura de BPA (6 hidrógenos o protones), en el caso de la señal en 4.7 ppm hay 2 protones unidos al carbono que está enlazado al oxígeno y finalmente hay 2 bandas con intensidad de aproximadamente 1 por la presencia de dos grupos aromáticos. Ver anexo 2.

### **PPIP**

Para el caso del espectro de RMN en el PPIP, se pueden apreciar dos picos. Uno en 3.5 ppm referente de los protones unidos al carbono que está enlazado al nitrógeno de la piperazina ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ); este es el pico más intenso porque hay 8 protones unidos a cuatro carbonos. Por otro lado, el pico que está en 5.7 ppm es la señal del enlace  $\text{CH}_2\text{-O}$ , este pico es más pequeño porque sólo son menos protones unidos a los carbonos. De la misma forma se puede decir que la estructura del

polímero concuerda con la estructura química deseada ya que las señales que aparecen en el espectro indican la presencia de los enlaces esperados. Ver anexo 2.

### **Copoly 1**

En el espectro del Copoly 1, se aprecian los picos en 1.5 ppm debido a los grupos metilos, en el rango del 3 a 5 ppm se encuentran los picos representativos de los enlaces  $\text{CH}_2\text{-O}$  y  $\text{N-CH}_2$ , el pico más grande en 3.5 se atribuye al enlace  $\text{N-CH}_2$  de la piperazina porque tiene más protones unidos. Y finalmente, los dos picos de 6.7 y 7.2 aproximadamente pertenecen a los grupos aromáticos del BPA.

Se ve que el espectro del copolímero es una combinación de los espectros de PBPA y PPIP ya que la estructura del copolímero incluye ambas moléculas del PPIP, así como el de PBPA ordenadas aleatoriamente. Ver anexo 2.

### **7.3 DSC**

En el espectro de DSC se puede observar que la temperatura a la cual el PPIP comienza a reticular (134 °C) es menor que la del PBPA (149 °C). Esto se atribuye a la estructura química del PPIP puesto que permite que las cadenas puedan acercarse y por ende reaccionan entre ellas, a comparación con la estructura química del PBPA la cual contiene anillos aromáticos que no permite que las cadenas reticulen tan fácilmente. Sin embargo, la temperatura de reticulación del Copoly 2 es de 116 °C lo cual indica que reticula más fácilmente que los polímeros individuales porque se combinaron las estructuras químicas de ambos monómeros.

Para el caso de la curva de la muestra 22 y 33 se puede apreciar que ambas temperaturas son mayores a las de PBPA y PPIP debido a que contienen PU. El PU no reticula con calentamiento por lo cual, al estar mezclado con los DCP, aumenta la temperatura de reacción. Es decir, los compositos que contienen PU requieren de una mayor energía para reticular. Ver anexo 3.

## 7.4 VISCOSIMETRÍA Y PROPIEDADES MECÁNICAS

La relación que existe entre el peso molecular y las propiedades mecánicas es importante ya que a mayor peso molecular mayor resistencia del polímero. La diferencia de valores de viscosidad inherente entre el Copoly 1A y el Copoly 1B se puede atribuir a que el monómero del primero no era completamente puro mientras que en Copoly 1B el monómero utilizado tuvo mejor pureza y esto permitió que la polimerización suceda efectivamente.

Con base en la tabla 20 se ve que la fuerza de tensión del PU para bajas concentraciones de PBPA el comportamiento es similar a la fuerza de tensión del PU sólo. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración del DCP la fuerza de tensión aumenta. Además, dicha fuerza de tensión también aumenta conforme se incrementa la temperatura debido al fenómeno de reticulación de DCP que vuelve al material más duro y por ende se necesita más fuerza para romperlo.

En la tabla 21 se observa que conforme aumenta la concentración de DCP con respecto al PU, la deformación disminuye debido a la reticulación. Un ejemplo claro es la muestra 14 en donde se aprecia como al tener 3 veces más de Copoly 1 que de PU la película se puede deformar menos conforme aumenta la temperatura. Comparativamente, en la muestra 2 la deformación es muy similar a la del PU sólo. A mayor concentración de DCP la deformación disminuye.

En la tabla 22 se observa que conforme aumenta la temperatura el módulo de Young aumenta y que conforme el polímero reticula el material se vuelve menos elástico lo cual se confirma con la tabla 18. De todos los polímeros analizados, el que contiene PPIP es el que presenta mayor reticulación y por lo tanto es el que tiene mayor módulo de Young, mientras que las muestras con PBPA son las que tienen menor módulo de Young y por lo tanto son más flexibles. Los copolímeros presentan valores del módulo de Young intermedios debido a la mezcla entre el PBPA y el PPIP con el PU. El PPIP debido a su estructura química tiene más posibilidad de que los diacetilenos reaccionen entre ellos y reticulen mientras que el PBPA reticula menos por la presencia de los anillos aromáticos que no permiten que las moléculas se junten entre ellas.

Con base en las tablas anteriores se puede observar que los compositos obtenidos tienen propiedades mecánicas mejoradas en comparación a las del PU sólo. Las propiedades de ambos polímeros se combinan obteniendo compositos con propiedades mecánicas mayores.

## 8. CONCLUSIONES

- Se comprobó que los compositos de PU con DCP obtenidos son más ligeros y poseen propiedades mecánicas mejoradas lo cual depende de la concentración de DCP en el PU.
- Se confirmó la estructura química de monómeros, polímeros y copolímeros mediante las técnicas de FT-IR y RMN.
- La pureza de los monómeros influye en el peso molecular de los polímeros y éste, a su vez, en las propiedades mecánicas de los compositos sintetizados.

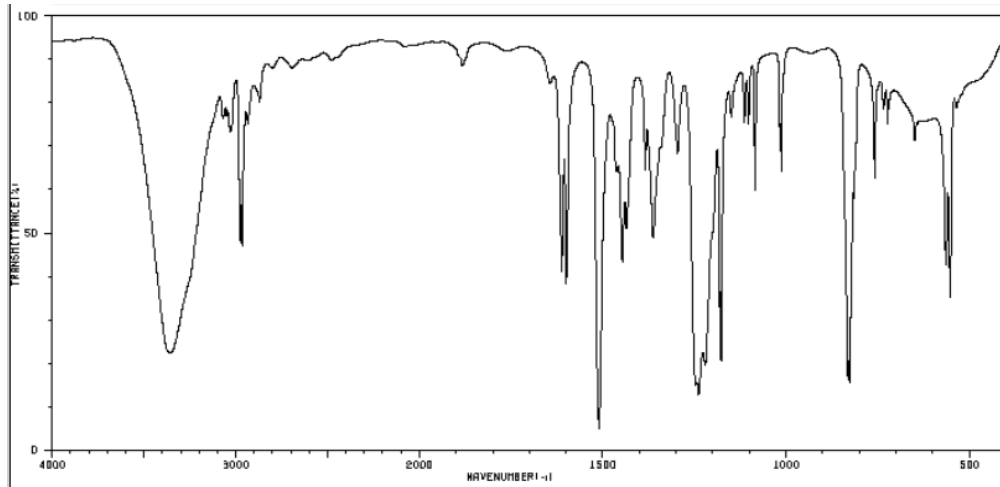


## 9. REFERENCIAS

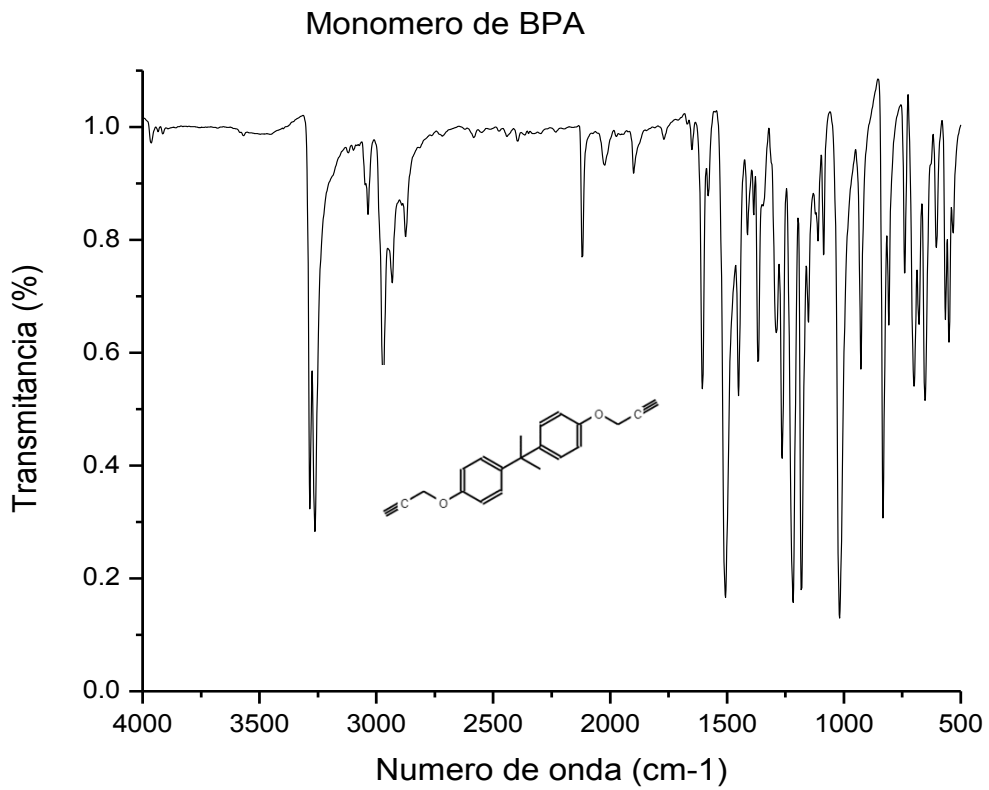
1. Dunbavand, I. (1984). *Flexible armor*. Bristol Composite Materiales Engineering limited. Bristol, Inglaterra.
2. Ogawa, T. (1995). *Diacetylenes in polymeric systems*. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. México. Prog. Polym. Sci. Vol. 20, 943-985.
3. Sperling, L. et al. (1996). *The current status of interpenetrating polymer networks*. Polymer for advanced technologies. EUA. Vol. 7 pp. 197-208.
4. Gilbert, J. (2011). *Experimental organic chemistry: A miniscale and microscale approach*. 5ta edición. EUA. Capítulo 22.
5. Sperling, L. (2001). *Introduction to physical polymerical science*. Wiley-Interscience. 3th edition. USA.
6. Universidad de Valencia. (2011). *Química Física de polímeros*. Departamento de Química Física. España. Capítulo 10.
7. Solano, A. (SF). *Espectroscopía de resonancia de paramagnética electrónica (RPE)*. Facultad de Química. UNAM. México.
8. Universidad del Valle. (SF). *Análisis Orgánico Clásico y Espectral*. Departamento de Química. Capítulo 3.
9. Rojo, F. (SF). *Tablas de espectroscopía infrarroja*. Facultad de química, UNAM. México. Recuperado de: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IR-Tablas\\_33837.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IR-Tablas_33837.pdf)
10. Ramírez, C. (2004). *Síntesis y caracterización de poli (dipropargiloxibenzoatos) que contienen colorante rojo disperso I*. Facultad de Química, UNAM. México, DF.
11. Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. *Métodos de caracterización de polímeros*. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Argentina. Recuperado de: <http://www.fcn.unp.edu.ar/sitio/fisicoquimica/wp-content/uploads/2017/07/metodos-de-caracterizacion.pdf>
12. Billmeyer Jr. (1975). *Textbook of polymer science*. Wiley-Interscience. NY, EUA. Capítulo 3.
13. Suriñach, S. et al. (1992). *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales*. Física de Materiales, Universidad de Barcelona. España. Vol. 31. Pp 11-17.

14. Callister, W. (2014). *Material Science and Engineering: an introduction*. Wiley. EUA. Capítulos: 14-15.
15. Lioudmila, F. et al, (2002). *The Glaser reaction mechanism. A DFT study*. Tetrahedron. UNAM. México.
16. Beristain, M. (2005). *Estudio de radicales en diacetilenos aromáticos*. Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. México DF. Capítulos 1 y 2. Pp 2-26.
17. UAM. (SF). *Química Orgánica II*. UAM. México. Recuperado de: [http://sgpwe.izt.uam.mx/pages/cbs/cuhp/QuimOrgII/M\\_5Eter.pdf](http://sgpwe.izt.uam.mx/pages/cbs/cuhp/QuimOrgII/M_5Eter.pdf)
18. Gregori, B., & Hoz, Y., & Alba, L., & Guerra, M., & Ochoa, E. (2008). Síntesis de poliuretanos. Caracterización por espectrometría infrarroja. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, XLII (1-3), 3-7
19. Solis, R. (2007). Síntesis de poli(éter uretanos) segmentados para aplicaciones cardiovasculares. CICY. México. Pp. 5-10.
20. Rokicki, G. et al. (2015). *Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties and applications*. Polymer Advanced Technologies. EUA. Vol. 26. Pp. 707-761.
21. Klempner, D. *Advances in Interpenetrating polymer networks*. Technomic Publishing Company Inc. EUA. Vol. 1. Pp. 11-17.
22. Polymer Science Learning Center. (2018). Compositos poliméricos. Universidad de Missisipi. <https://pslc.ws/spanish/composit.htm>
23. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). (2018). Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Japón. SDBSWeb: <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2018).

**ANEXO 1.** Espectros de FT-IR de las muestras obtenidas.



*Figura 15. Espectro de la materia prima de Bisfenol A [23]*



*Figura 16. Espectro del monómero de BPA*

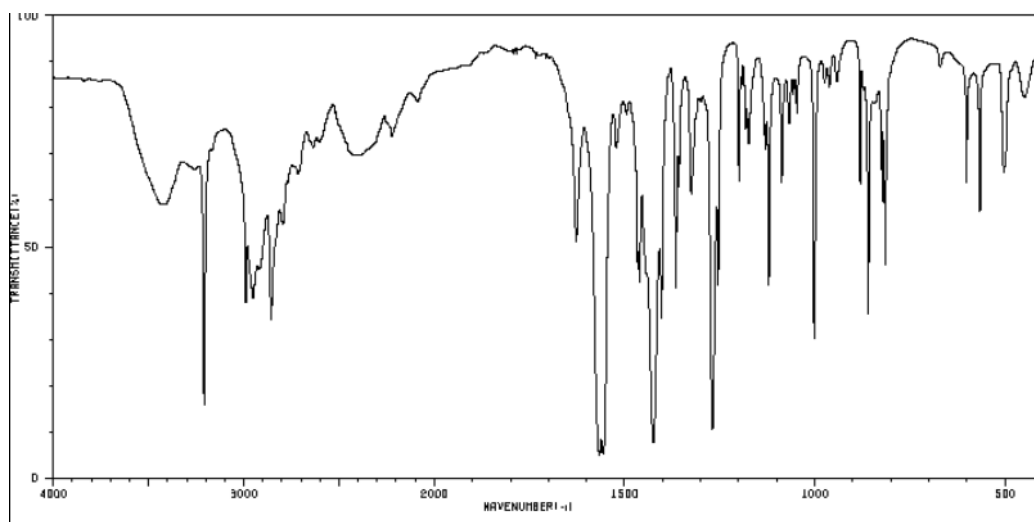


Figura 17. Espectro de Piperazina [23]

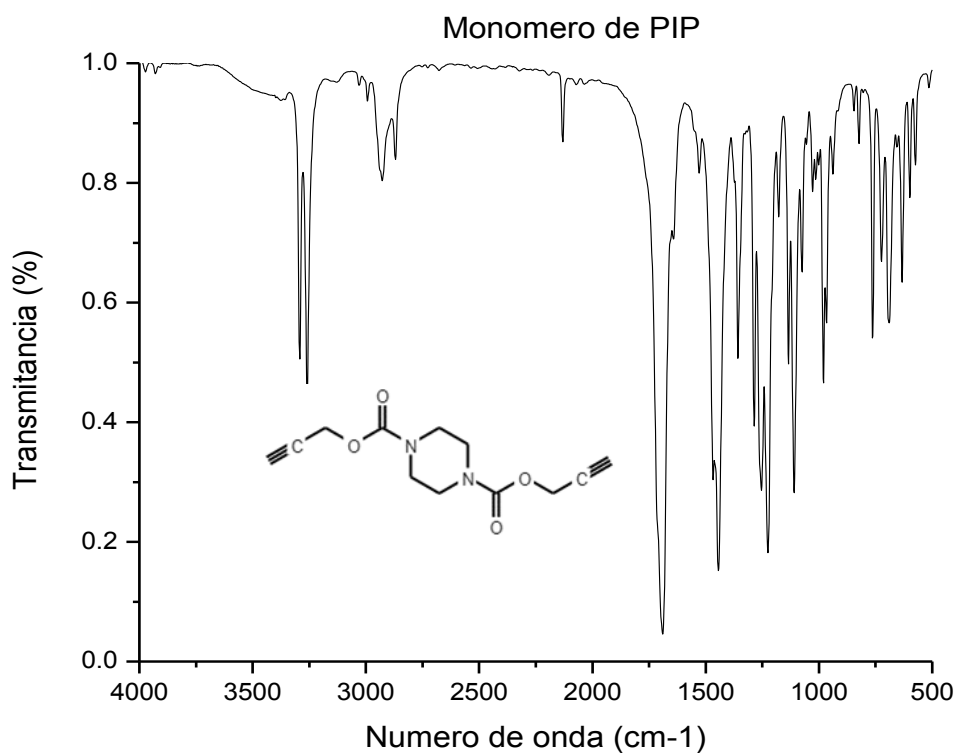
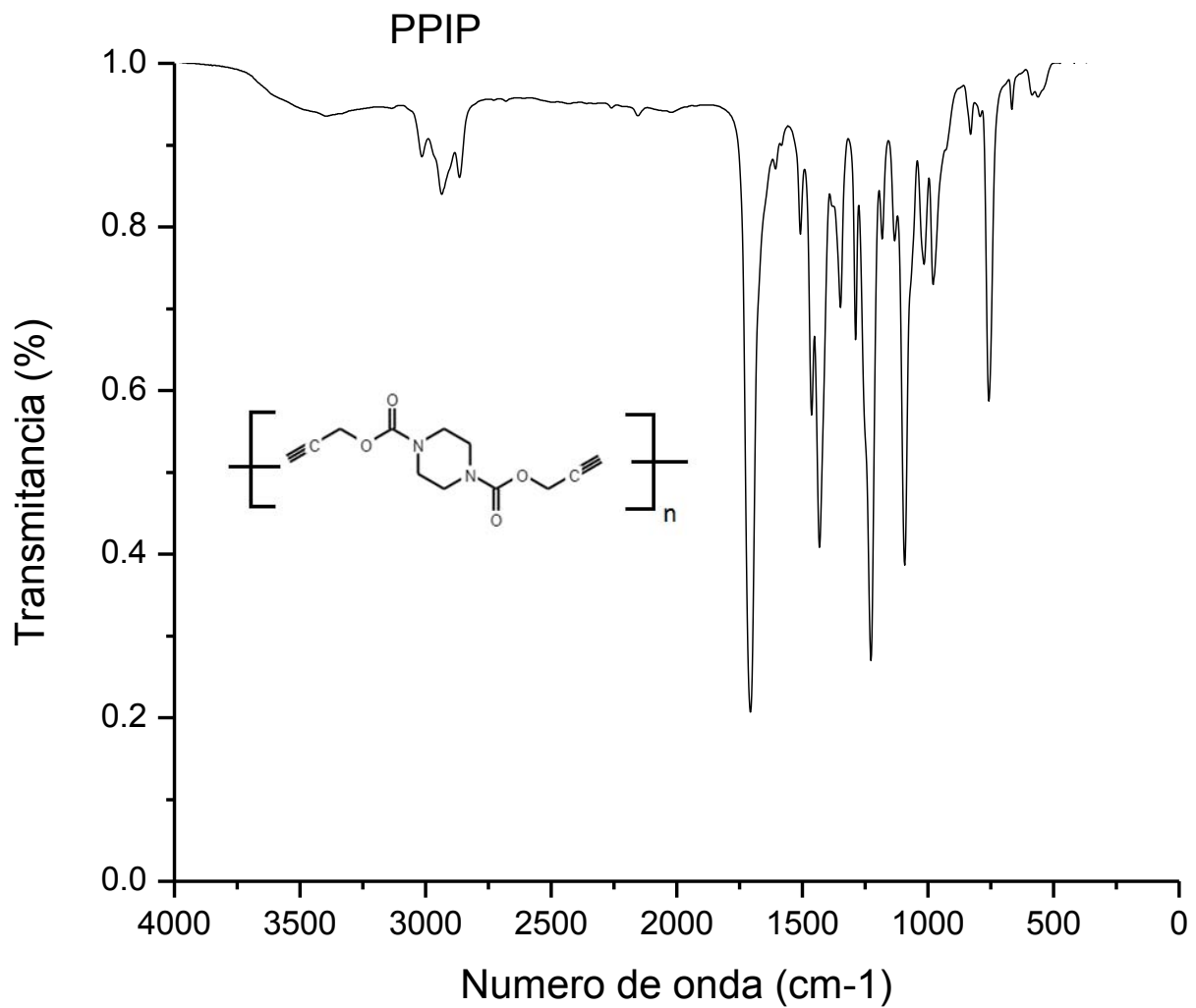


Figura 18. Espectro del monómero de PIP.



*Figura 19. Espectro de PPIP.*

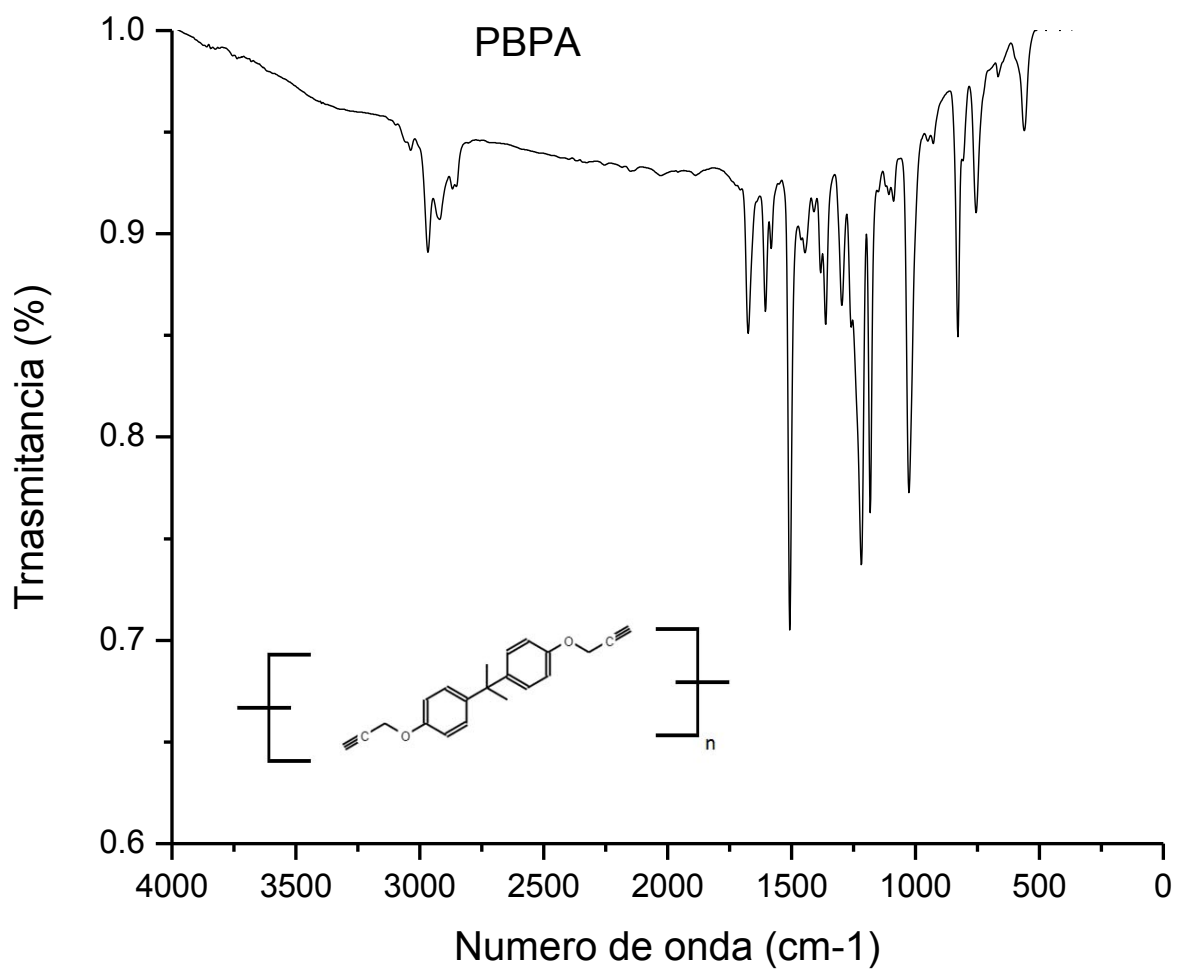
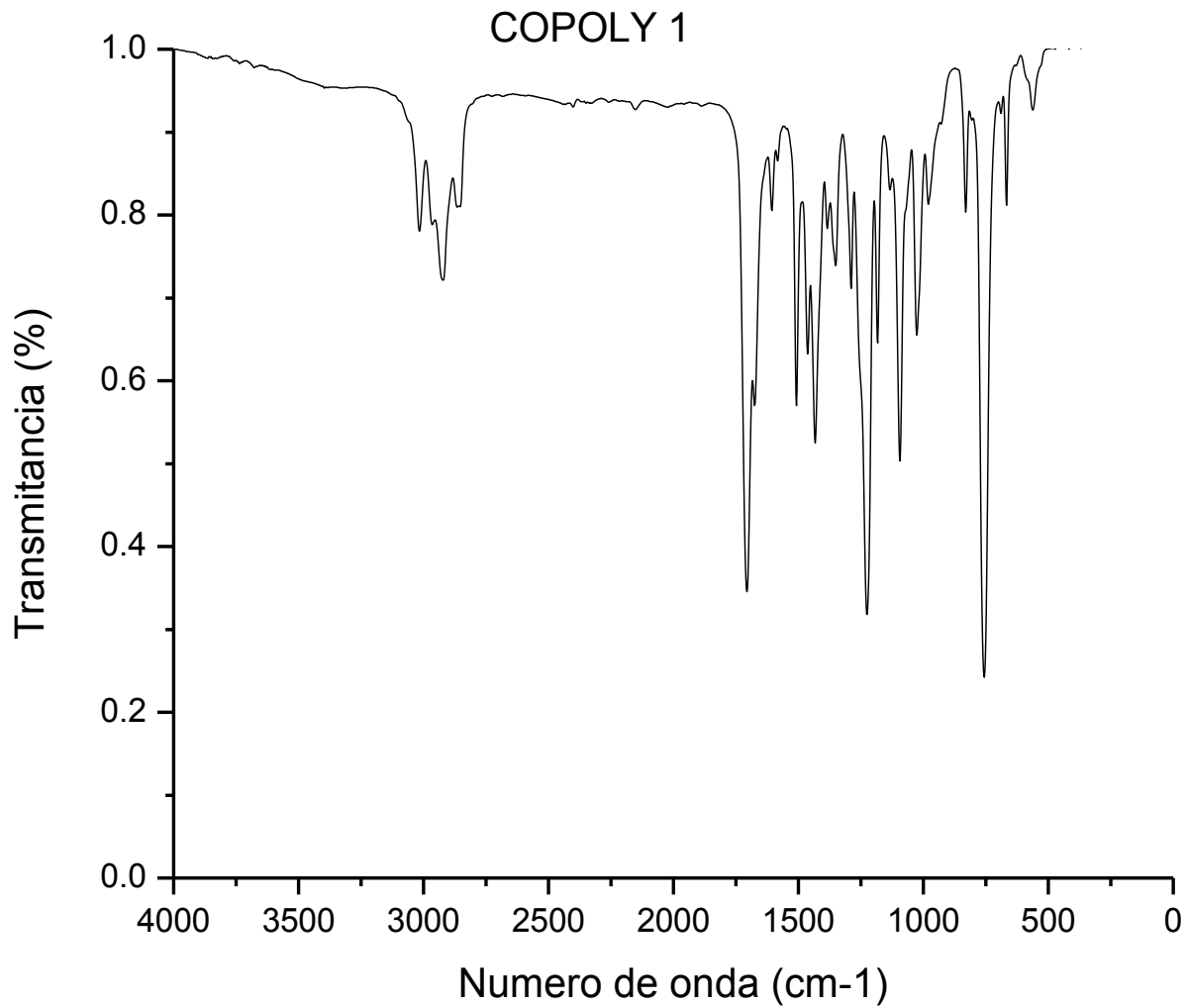
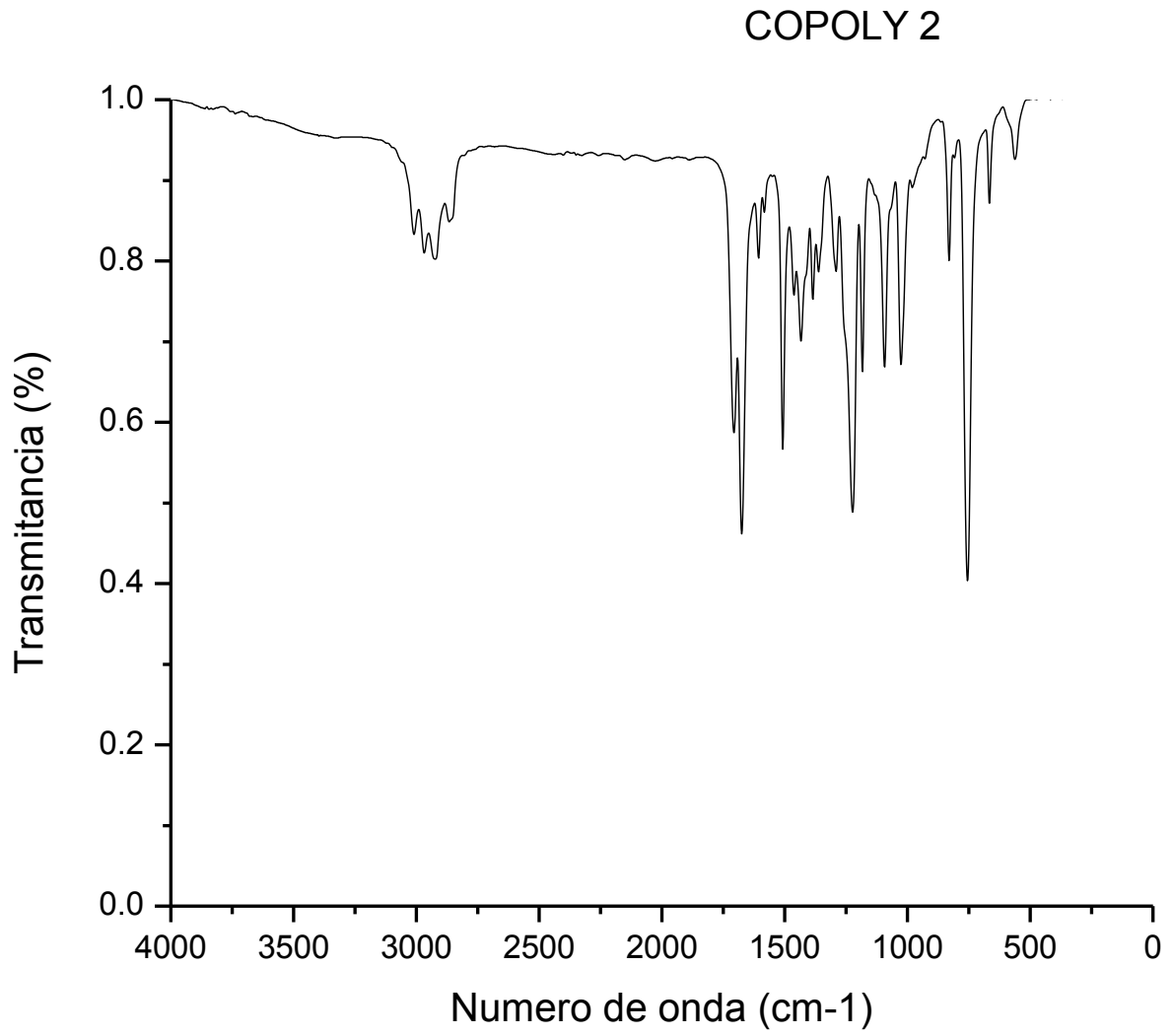


Figura 20. Espectro de PBPA



*Figura 21. Espectro de Copoly 1.*



*Figura 22. Espectro de Copoly 2.*



## ANEXO 2. Espectros de Resonancia magnética nuclear

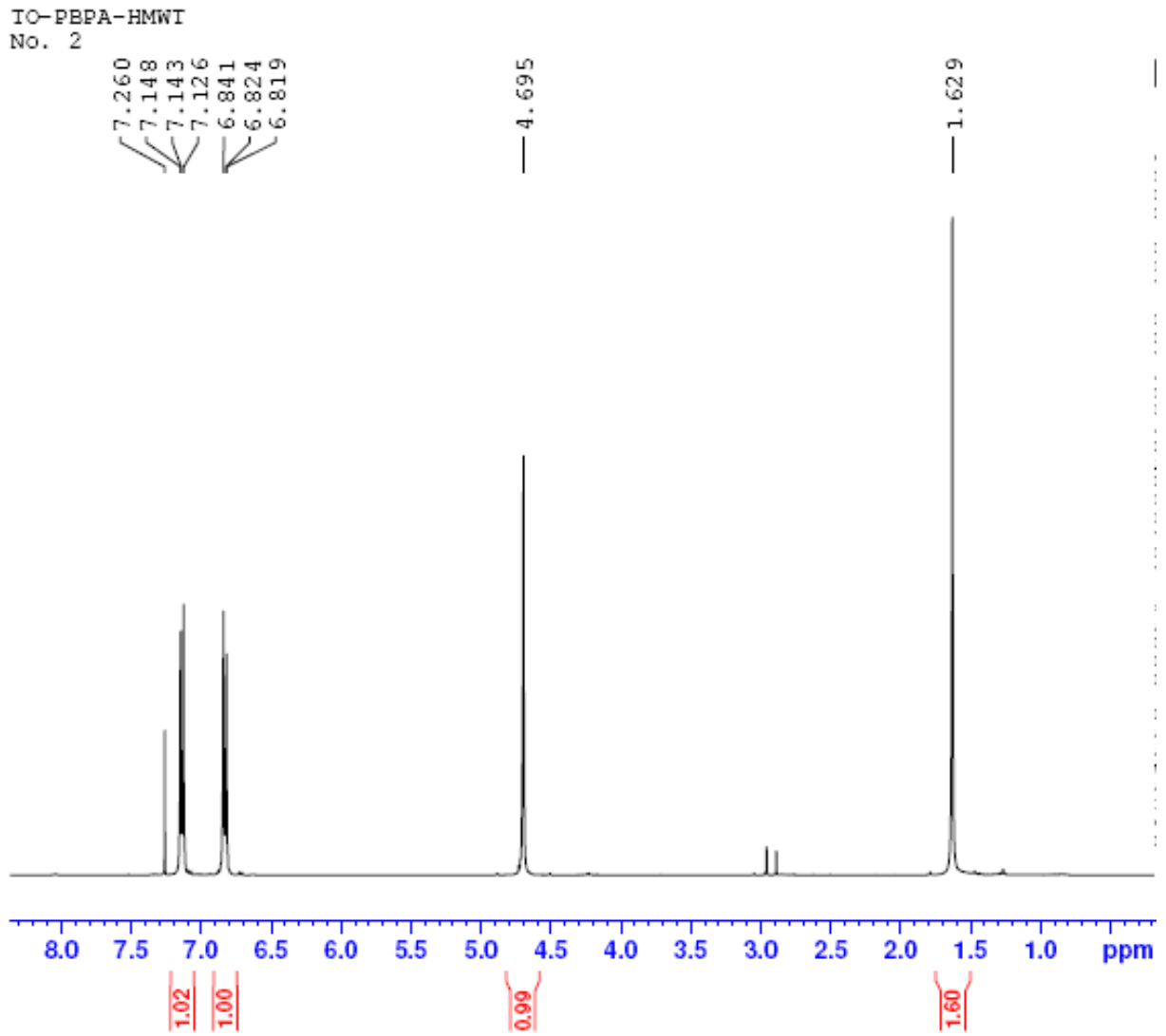


Figura 23. Espectro RMN PBPA

IO-P-PIP 1

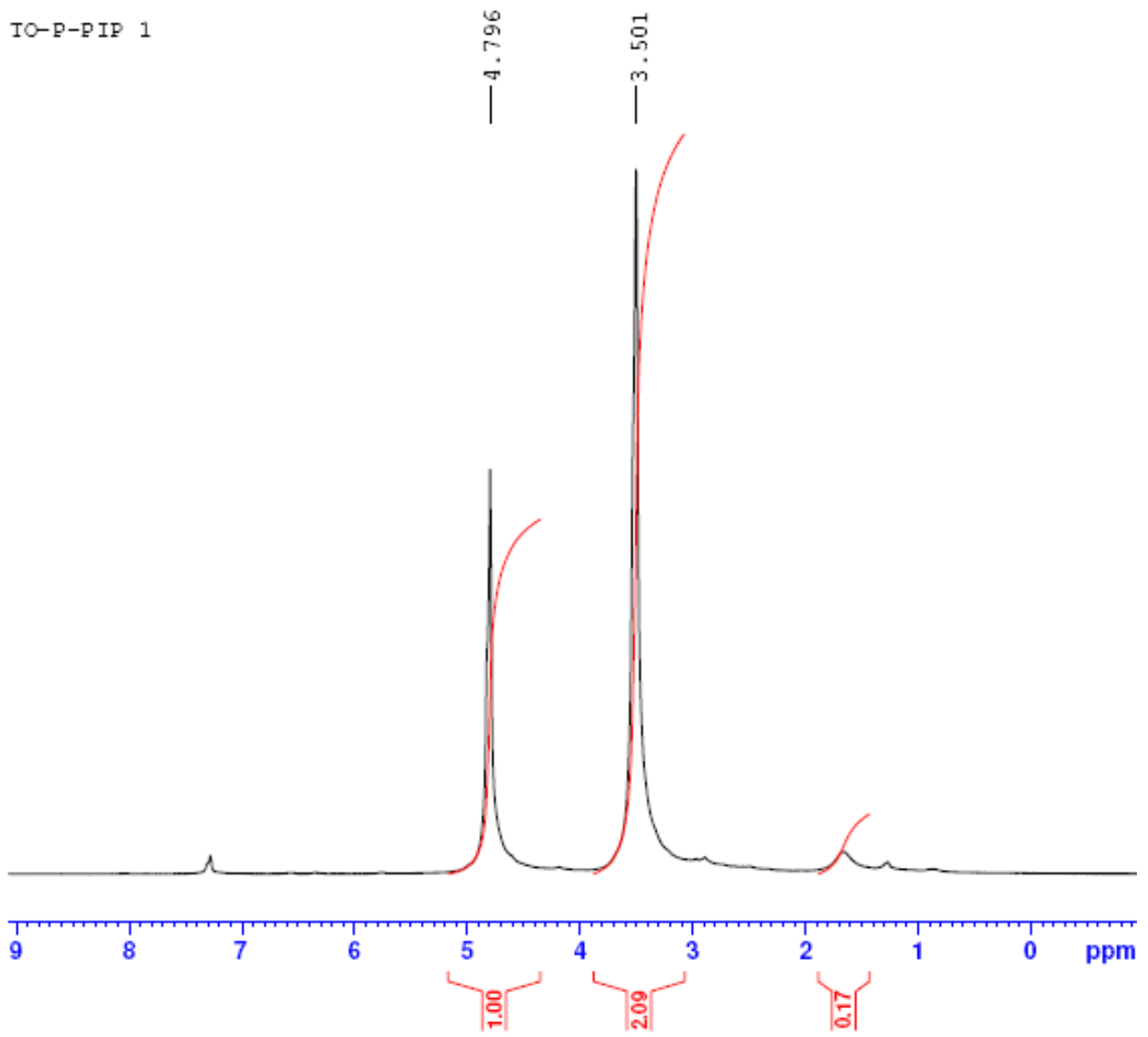


Figura 24. Espectro RMN PPIP

IO-MUESTRA-6  
 Copoly (Bisphenol-A/piperazine)

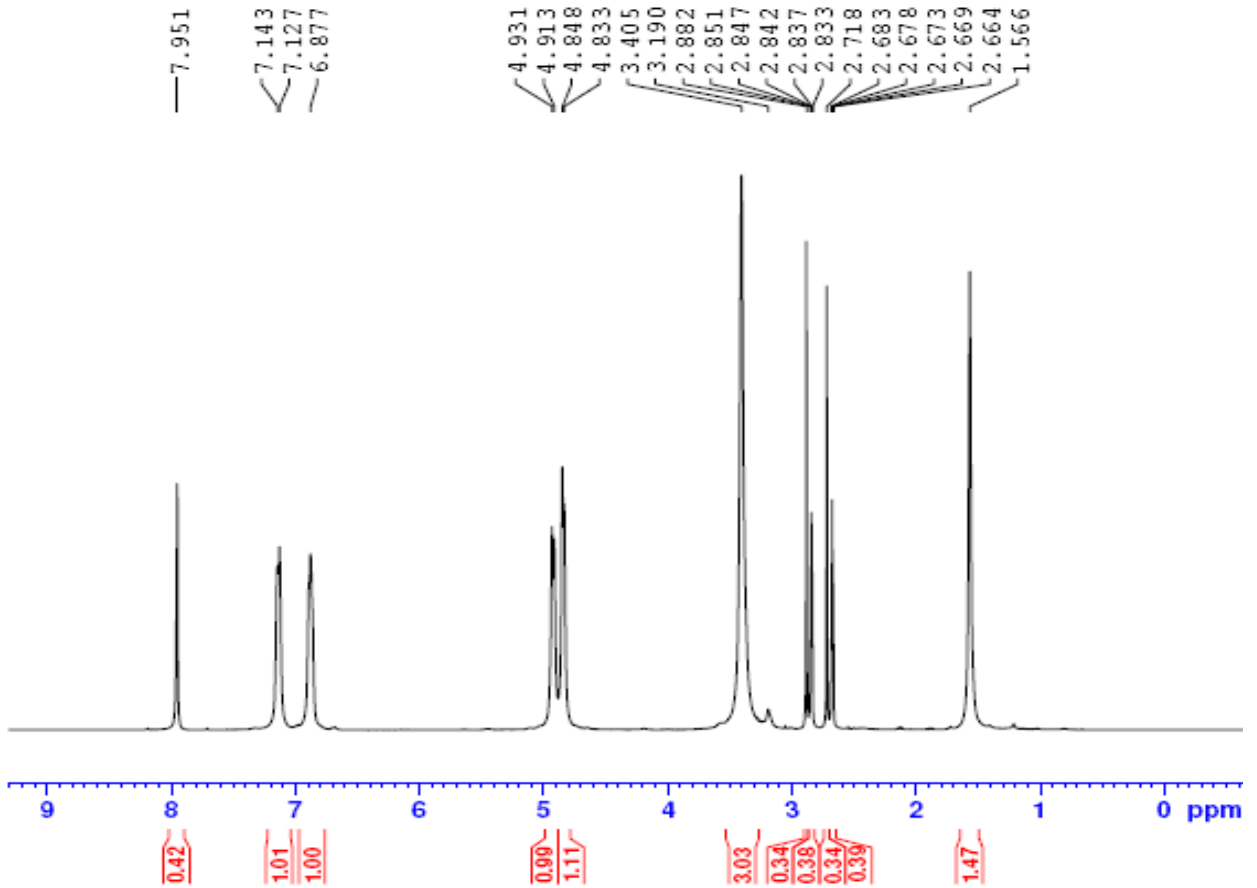


Figura 25. Espectro de RMN Copoly 1.

ANEXO 3. Resultados de DSC.

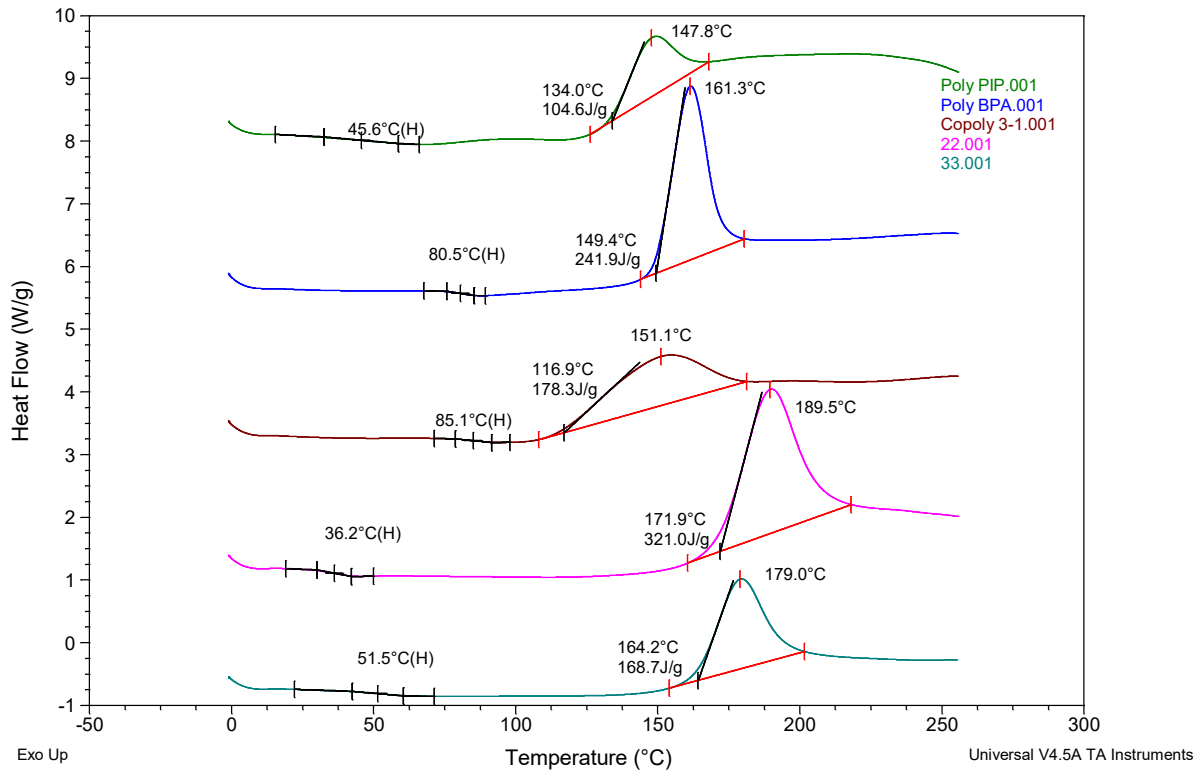


Figura 26. Termograma de DSC