



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NUEVO POLICARBONATO CON ALTA
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ENRIQUE CALDERA CRUZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

VOCAL: LUIS DEMETRIO MIRANDA GUTIÉRREZ

SECRETARIO: MIKHAIL ZOLOTUKHIN

1er. SUPLENTE: BLAS FLORES PÉREZ

2° SUPLENTE: SERGEI FOMINE

**EL PROYECTO SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO E-9 DEL INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM (ENERO-NOVIEMBRE 2014)**

CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA, C.P. 04510, DEL. COYOACÁN, MÉXICO, D.F.

ASESOR

DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN

SUSTENTANTE

ENRIQUE CALDERA CRUZ

ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
BPA-PC	Policarbonato de bisfenol A
DCAA	Ácido dicloroacético
DMAA	Dimetilacetamida
DMC	Dimetilcarbonato
DMFA	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPC	Difenilcarbonato
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC	Carbonato de etileno
EO	Óxido de etileno
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GPC	Gel Permeatin Chromatography
IARC	Internatioal Agency for Research on Cancer
IIM	Instituto de Investigaciones en Materiales
MDSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry
MEG	Monoetilenglicol
M_n	Number-average molecular weight.
M_w	Weight-average molecular weight.
MSA	Ácido metanosulfónico
N	Ninhidrina
NMP	1-metil-2-pirrolidona
PC	Policarbonato
PDI	Polydispersity index
pf	Punto de fusión
RMN	Resonancia magnética nuclear
TCE	Tetracloroetano
TFA	Ácido trifluoroacético
TFSA	Ácido trifluorometanosulfónico o ácido triflico
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Thermogravimetric Analysis
THF	Tetrahidrofurano
T_m	Temperatura de fusión de un polímero
η_{inh}	Viscosidad inherente

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Policarbonatos	3
2.1.1. Generalidades.....	3
2.1.2. Aspectos históricos	4
2.1.3. Propiedades	6
2.1.4. Métodos de síntesis	6
2.1.5. Síntesis novedosas	12
2.2. Hidroxialquilación.....	18
2.2.1. Hidroxialquilación catalizada por superácidos	19
2.2.2. Polihidroxialquilación.....	20
2.3. Propiedades de los monómeros	21
2.3.1. Ninhidrina.....	21
2.3.2. Difenilcarbonato	23
3. OBJETIVOS.....	25
3.1. Objetivo general.....	25
3.2. Objetivos particulares	25
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
4.1. Reactivos.....	26
4.2. Purificación de reactivos y disolventes.....	26
4.3. Síntesis del polímero.....	28
4.3.1. Síntesis de los polímeros del bloque A.....	29
4.3.2. Síntesis de los polímeros del bloque B.....	30
4.3.3. Síntesis de los polímeros del bloque C.....	30
4.4. Técnicas de análisis	31
4.4.1. Solubilidad.....	31
4.4.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).	31
4.4.3. Espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).	31
4.4.4. Determinación de viscosidad inherente (η_{inh}).....	32
4.4.5. Análisis térmicos.	32
4.4.6. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	33
4.4.7. Preparación de películas.	33
4.4.8. Medición de las propiedades de transporte	33

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
5.1. Condensación de DPC con ninhidrina.....	34
5.1.1. Variables y parámetros de la policondensación.....	34
5.1.1.1. Ácido catalizador.....	35
5.1.1.2. Concentración del monómero.....	35
5.1.1.3. Relación molar entre DPC y ninhidrina (exceso).....	36
5.1.1.4. Uso de pentóxido de fósforo.....	36
5.1.1.5. Dilución de la mezcla de reacción.....	37
5.1.1.6. Temperatura de reacción.....	38
5.1.1.7. Término de la reacción.....	38
5.1.1.8. Orden de adición de los reactivos.....	38
5.2. Síntesis de polímeros del Bloque A.....	39
5.2.1. Sustituciones <i>orto</i>	45
5.2.2. Rearreglo de Fries.....	46
5.2.3. Isomerización de la ninhidrina.....	47
5.2.4. Hidrólisis del producto.....	48
5.3. Síntesis de polímeros del Bloque B.....	49
5.4. Síntesis de polímeros del bloque C.....	53
5.5. Mecanismo de reacción.....	58
5.6. Propiedades de los polímeros.....	61
5.6.1. Solubilidad.....	61
5.6.2. Propiedades térmicas.....	62
5.6.3. Pesos moleculares.....	67
5.6.4. Medición de propiedades de transporte.....	69
 6. CONCLUSIONES.....	 75
 7. BIBLIOGRAFIA.....	 76

1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, el desarrollo y avance de las sociedades han estado íntimamente relacionados con la habilidad de sus miembros para producir y manipular los materiales con el fin de satisfacer sus necesidades. Gracias al entendimiento actual de la relación entre la estructura y propiedades de los materiales, los científicos han sido capaces de diseñar a la medida miles de innovadores materiales con características especializadas que cubren las necesidades de nuestra sociedad moderna y compleja [1]. El desarrollo de los materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos han generado tecnologías que hacen posible la vida actual.

Los polímeros son macromoléculas constituidas por el enlace de un gran número de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Puede haber cientos, miles o millones de éstas pequeñas moléculas en la cadena polimérica. Los polímeros son abundantes en la naturaleza, en tejidos animales y vegetales (principalmente celulosa y proteínas). Varios de los polímeros usados por el hombre son tomados tal como provienen de la naturaleza (madera, algodón, lana, seda) o modificados químicamente (celuloide, celofán, rayón). Por otro lado, un número cada vez mayor de polímeros es totalmente sintético, es decir, la cadena polimérica se construye haciendo reaccionar a los monómeros en un proceso químico [2].

Los polímeros son usados en un gran número de aplicaciones, como recubrimientos, adhesivos, materiales estructurales y de ingeniería, empaquetamiento y prendas de vestir, por mencionar algunos. La clave del éxito de los polímeros es su versatilidad de diseño; seleccionando cuidadosamente las moléculas orgánicas que lo constituirán, se puede tener un polímero con propiedades específicas para cierta aplicación, por lo que se han vuelto materiales irremplazables en algunos aspectos [3].

Actualmente, los avances tecnológicos piden más y mejores polímeros, cuyas síntesis deben seguir el principio de la “química verde”; por lo tanto, no solo los

monómeros, sino también los productos residuales de la polimerización deben ser lo menos tóxicos al ambiente y a la salud del ser humano.

Los investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), han sintetizado polímeros de alto peso molecular mediante polihidroalquilación usando superácidos como catalizadores [4]. Las ventajas de estas síntesis son las siguientes: reacciones a temperatura y presión ambiente, disponibilidad comercial de los monómeros, buenos y altos rendimientos, alta regioselectividad, tiempos cortos de reacción, gran versatilidad en la arquitectura de los polímeros, accesibilidad a reacciones de modificación química de polímeros, purificación rápida y fácil, y buenas propiedades térmicas, químicas y físicas de los polímeros obtenidos.

En el presente trabajo se estudiará un sistema de reacción comprendido por los monómeros difenilcarbonato (DPC) y ninhidrina.

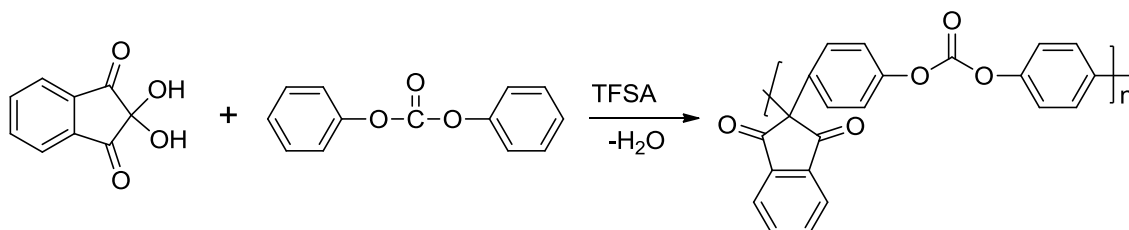


Figura 1.1. Reacción de polihidroalquilación entre DPC y ninhidrina; así como el producto esperado.

La reacción de polimerización que se lleva a cabo es una reacción de sustitución electrofílica aromática tipo Friedel-Crafts, en la que el catalizador es el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA). Se discutirá la optimización de la síntesis y caracterización del producto.

2. ANTECEDENTES

2.1. Policarbonatos

2.1.1. Generalidades

El policarbonato (PC) es un polímero derivado del ácido carbónico (HO-CO-OH) [5]:

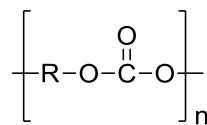


Figura 2.1. Estructura general del PC; donde R puede ser un sustituyente alifático o aromático

Desde su introducción al mercado a principios de la década de 1960, el policarbonato comercialmente más importante es el que contiene 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano, mejor conocido como bisfenol A (BPA-PC), con nombres comerciales como Lexan, Merlon y Calibre.

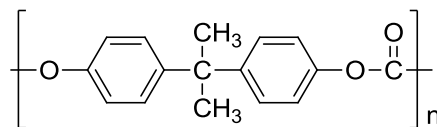


Figura 2.2. Policarbonato de bisfenol A (BPA-PC)

Debido a que posee buenas propiedades mecánicas, resistencia al calor y transparencia, el PC se encuentra entre los polímeros de ingeniería más importantes [6]. Una resistencia al impacto 250 veces mayor a la del vidrio y 30 veces más que las láminas de acrílico, hacen al PC el sustituto ideal del vidrio en las ventanas. Debido a sus excelentes propiedades eléctricas y resistencia a la humedad, el PC también se usa en conectores eléctricos, discos compactos, dispositivos telefónicos, cajas de enchufes, herramientas eléctricas, carcasas

de electrodomésticos, etc. Aplicaciones automotrices incluyen faros, paneles interiores, defensas, tapones, entre otros. Entre las aplicaciones médicas se encuentran componentes para diálisis, extracción de sangre y dispositivos quirúrgicos. El PC es también empleado como equipo de protección en cascos y gafas [7]. La producción de PC en los Estados Unidos fue de más de 360 mil toneladas en 2001; la producción global fue de cerca de 1.3 millones de toneladas. [8].

Sin embargo, las limitadas temperaturas de trabajo (120 °C para grados reforzados) y baja resistencia a solventes motivan la búsqueda de novedosos materiales poliméricos de este tipo.

2.1.2 Aspectos históricos

El desarrollo de los policarbonatos ha estado estrechamente relacionado con el de los poliésteres. A finales del siglo XIX y principios del XX numerosos científicos como Lourenco, Vorlander, Hoffmann y Carothers trabajaron con la policondensación de diversos diácidos y dioles alifáticos. Sin embargo, muchos de estos productos eran líquidos viscosos o sólidos de punto de fusión menor a 100 °C que nunca llegaron al mercado [9].

Los primeros trabajos sobre policarbonatos aromáticos fueron reportados por Einhorn en 1898 [10], quien hizo reaccionar hidroquinona, resorcinol y catecol con fosgeno, en solución de piridina. Poco después, en 1902, Bisschoff y Hedenstroem reportaron la síntesis de los mismos policarbonatos mediante transesterificación con difenilcarbonato (DPC) [11].

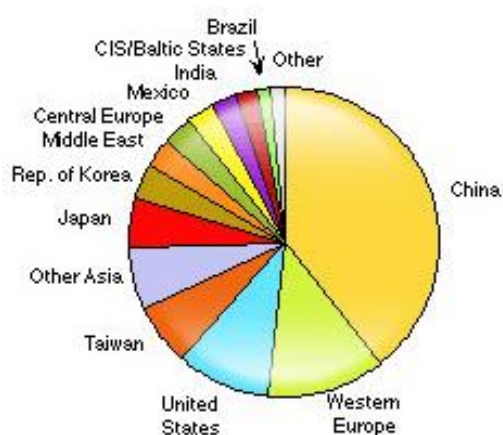
No se reportó nada relacionado con policarbonatos aromáticos en los siguientes 50 años.

En 1954, H. Schnell, trabajando para Farbenfabriken Bayer AG, informó la síntesis de polímeros lineales de alto peso molecular, usando monómeros de tipo 2,2'-bis(4-hidroxifenil)alcano, los cuales podían obtenerse mediante una

reacción interfacial (modificación de Schotten-Baumann) [12] o mediante la transesterificación en fundido (monómeros como solvente) usando DPC [13]. Dichos polímeros exhibían buenas propiedades mecánicas, a diferencia de los policarbonatos lineales. De manera casi simultánea, Fox investigó los policarbonatos basados en BPA mientras trabajaba en General Electric Company (GE).

Las investigaciones tanto de Schnell como de Fox guiaron a la comercialización del BPA-PC por Bayer AG en 1958; por GE, y Mobay Chemical Company en 1960; y para 1970, todo el PC producido era obtenido mediante el método interfacial.

Actualmente, el PC es la segunda resina de ingeniería de mayor producción en el mundo. La industria global del PC está dominada por dos compañías que acaparan el 51% de la producción global, Bayer (Bayer MaterialScience, Alemania) y SABIC Innovative Plastics (Arabia Saudita). Seguidas por Mitsubishi Engineering Plastics, Teijin (ambas japonesas) y Styron (EU) [14]; por mencionar solo las más importantes.



Gráfica 2.1. Consumo mundial de PC en 2012

2.1.3. Propiedades

Estabilidad térmica: El BPA-PC se caracteriza por tener excelente estabilidad térmica. Su descomposición se presenta por encima de los 400 °C y su temperatura de transición vítrea ($140\text{ °C} < T_g < 150\text{ °C}$) es significativamente mayor, comparada con la de otros termoplásticos, como poliestireno (100 °C), poli(butilen tereftalato) (40 °C), y nylon-6 (40 °C). Los altos valores de T_g se atribuyen al limitado movimiento de los segmentos debida al impedimento estérico de la cadena. A pesar de ser un polímero amorfo, los BPA-PCs altamente cristalinos tienen una temperatura de fusión (T_m) alrededor de 260 °C.

Propiedades ópticas: El PC es un polímero transparente e incoloro. Con una transmisión de luz visible cercana a 90% y un índice de refracción de 1.58. Se utiliza ampliamente como reemplazo de vidrio. La absorción en rango de luz uv es esencialmente completa, por tanto exposición de PC no estabilizado a condiciones de exteriores o a fuertes radiaciones uv tiene como consecuencia la disminución de transparencia y propiedades mecánicas debido a reacciones secundarias como foto rearreglo de Fries y fotooxidación.

Propiedades mecánicas: El módulo y tensión de rotura son similares a otros termoplásticos amorfos, pero la tenacidad y ductilidad son inusualmente altas. La ruptura se da cerca de 120% de elongación. La energía absorbida por unidad de volumen es cercana a 65 J/m^3 (15.5 cal/m^3). Este valor es aproximadamente 8.5 veces más alto que la energía absorbida por el aluminio, y 60% mayor al acero para la construcción; que aunado a su bajo peso y densidad, posiciona al PC como un sustituto del metal [15].

2.1.4. Métodos de síntesis

El BPA-PC se ha sintetizado de forma industrial a través de transesterificación con DPC o mediante una reacción interfacial.

El método de transesterificación involucra la polimerización por condensación de DPC con BPA, catalizada por una base (pH de 8 a 12). La reacción se lleva a cabo a una temperatura lo suficientemente alta (150-350 °C) para que los monómeros, oligómeros y el polímero final permanezcan fundidos durante toda la reacción. La presión cambia a lo largo de la reacción para permitir la remoción de fenol (pf 180 °C). La presión varía de 150-200 torr iniciales a 0.1-1 torr al final de la reacción. Usando ésta metodología, el BPA-PC es preparado sin solventes adicionales, proceso de secado o fosgeno [9].

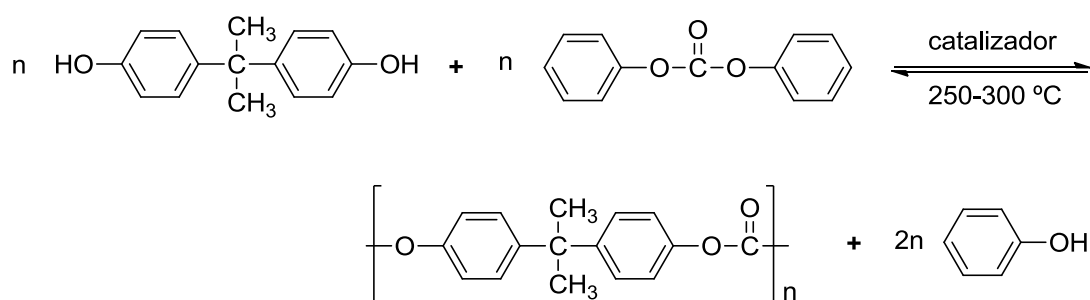


Figura 2.3. Síntesis de BPA-PC por método de transesterificación

Sin embargo, la transesterificación es lenta, incluso a altas temperaturas y en presencia de bases fuertes; y cuando se cumplen éstas condiciones, parte del carbonato y del polímero se descomponen. Por esta razón no se ocupa para la síntesis de PCs de muy alto peso molecular. Además, se tienen dificultades llevando a cabo la polimerización a altas temperaturas y bajas presiones; así como el límite de peso molecular que puede lograrse, debido a la alta viscosidad que se alcanza en las etapas finales de la reacción.

Los BPA-PC preparados mediante éste método son descoloridos e insolubles si son usadas grandes cantidades de catalizador. Esto se debe a la inestabilidad térmica de los 4,4'-dihidroxi-difenilalcanos, y a una reacción lateral de tipo Kolbe-Schmitt: los 4,4'-dihidroxi-difenilalcanos se convierten en isopropenil fenoles y fenol, en presencia de bases a temperaturas superiores a 150 °C

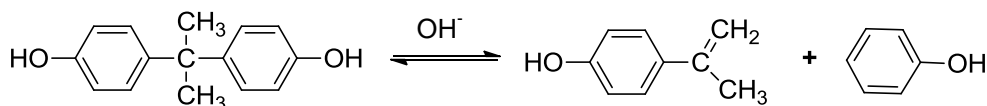
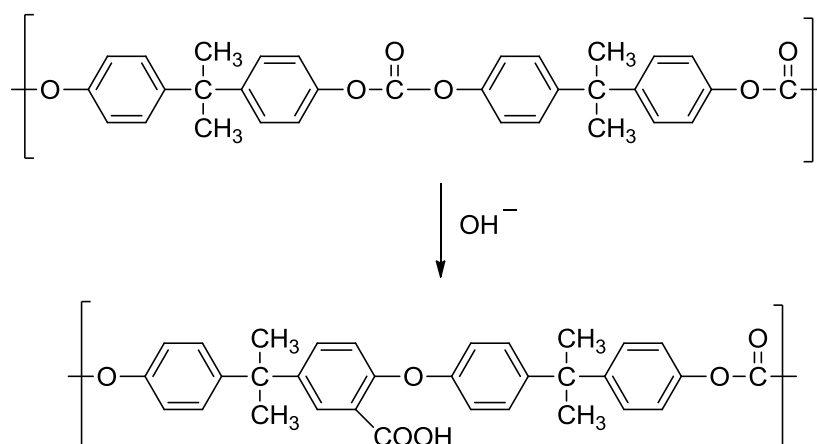


Figura 2.4. Conversión del BPA a isopropenil fenoles y fenol

Si estos fenoles insaturados, altamente reactivos, son formados durante la transesterificación, sufrirán polimerización o reacciones de adición antes de que puedan ser removidos de la mezcla de reacción, lo cual resulta en productos coloreados.

Bajo las mismas condiciones de alta temperatura y exceso de catalizador también pueden ocurrir reacciones de ramificación y entrecruzamiento. Los ésteres del ácido carbónico se pueden reorganizar para formar un enlace tipo éter en la cadena principal y un grupo carboxílico lateral, el cual pueden facilitar un entrecruzamiento.



Algunas de las desventajas son: dificultades llevando a cabo la polimerización a altas temperaturas y bajas presiones; así como la limitante del máximo peso molecular que puede alcanzarse debido a la alta viscosidad que se produce [16].

La síntesis mediante reacción interfacial es el proceso más utilizado a nivel industrial, ya que es económicamente más viable y se tiene un mayor control del peso molecular. Se utiliza cloruro de metileno (CH_2Cl_2) como disolvente. El BPA es añadido a una solución acuosa alcalina para formar la sal fenólica;

posteriormente se añade el solvente orgánico, seguido de fosgeno (aproximadamente 20% de exceso). La reacción se lleva a cabo en la interfase. El solvente orgánico previene la pérdida de fosgeno mediante hidrólisis y la precipitación del polímero antes de alcanzar el peso molecular deseado. La temperatura de reacción oscila entre 0-50 °C [8]. Dependiendo del grupo terminal, los oligómeros pueden ser cloroformatos o fenolatos (figura 2.5)

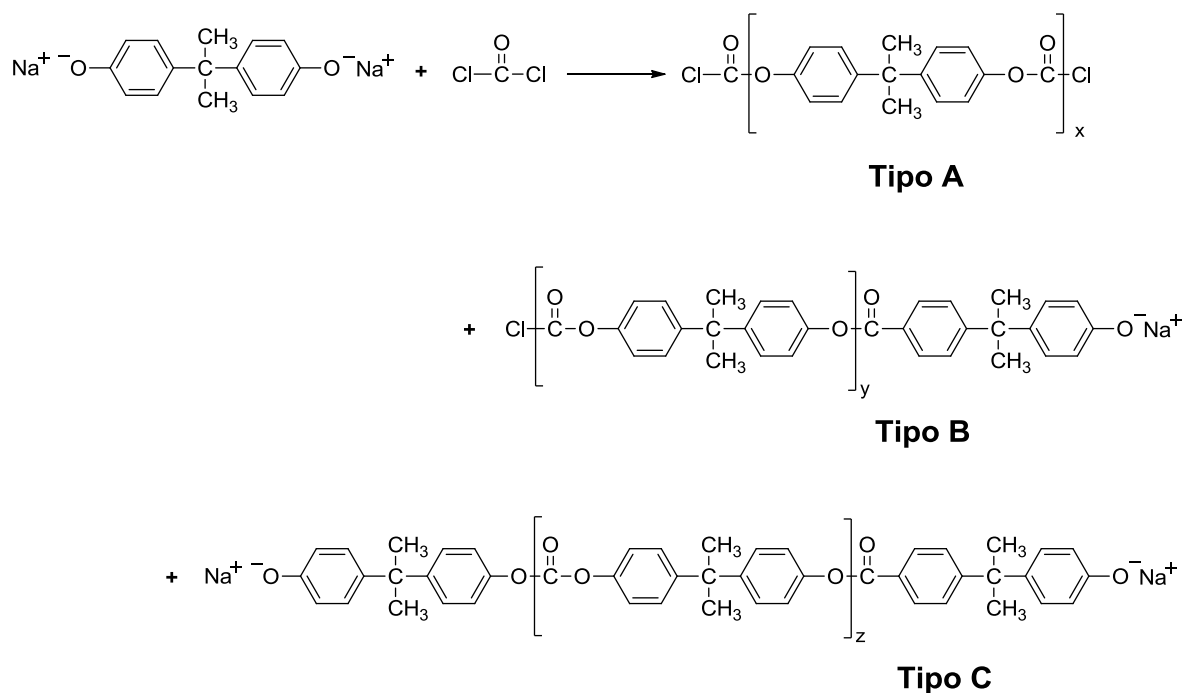
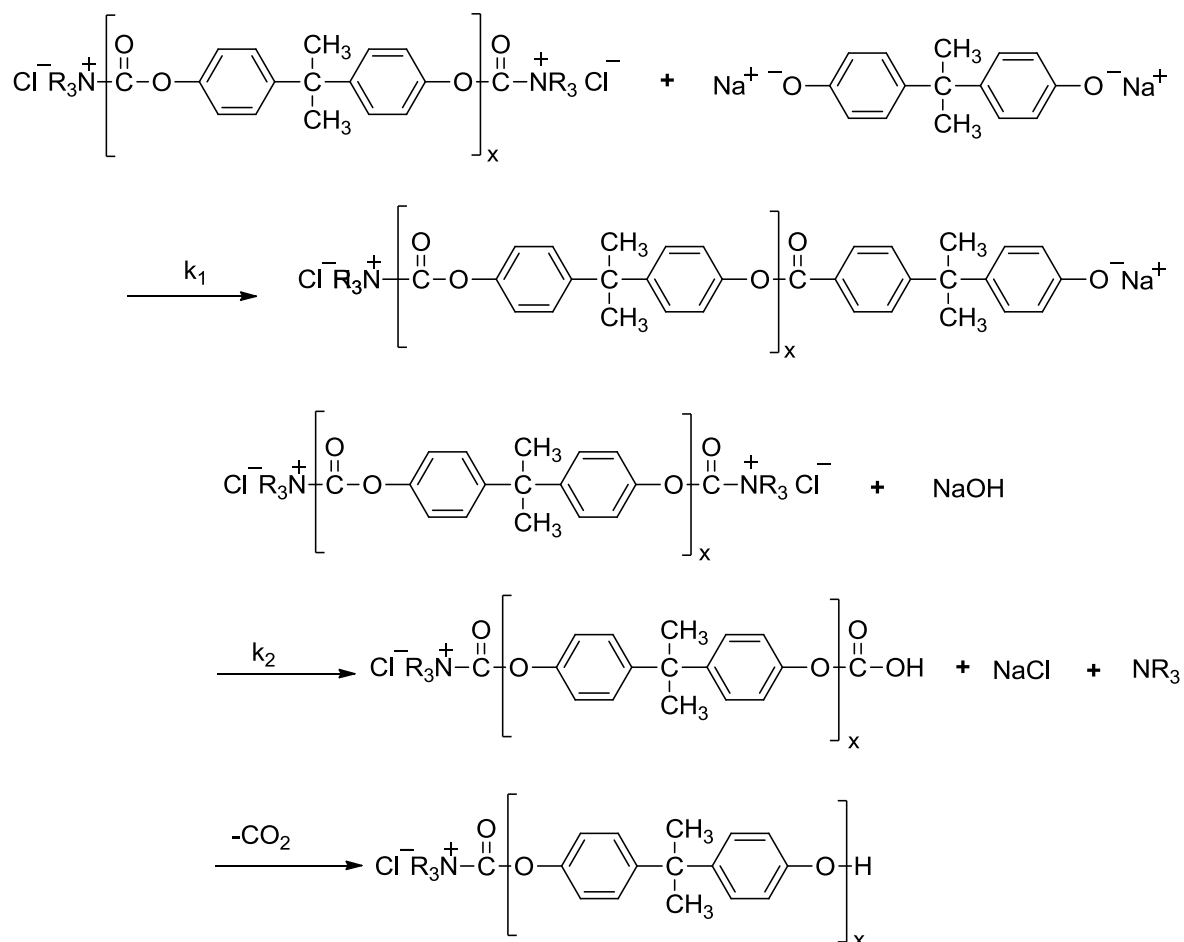


Figura 2.5. Reacciones de formación de oligómeros en la primera etapa de la polimerización interfacial; donde $x, y, z = 1-12$

En una segunda etapa, los oligómeros formados reaccionan para formar PCs de alto peso molecular; en presencia de catalizadores de transferencia de fase, como aminas terciarias (en particular trietilamina) o sales de amonio para coadyuvar a la transferencia de la sal fenolato a través de la interfase a la fase orgánica. También pueden usarse sales de sulfuro y éteres corona.

Para obtener altos pesos moleculares, el cociente de grupos terminales cloroformato (tipos A y B), con respecto a los fenolatos (tipos B y C) debe ser mayor a 1, debido al modo de acción del catalizador. Las aminas reaccionan con el extremo cloroformato para formar un extremo tipo sal de amonio, el cual

reacciona más fácilmente con nucleófilos, obteniéndose así un polímero de alto peso molecular.



La constante de reacción k_1 debe ser mayor que la constante de hidrólisis de los grupos terminales (k_2) para tener PCs de alto peso molecular. Si $k_1 < k_2$, la policondensación terminaría por el exceso de grupos fenolato, obteniéndose grados de polimerización bajos.

El peso molecular deseado M_w del BPA es de 20,000-200,000. Se añaden terminadores de cadena, como fenol [17]. Una vez terminada la polimerización, la fase orgánica es separada de la fase acuosa, (la cual contiene exceso de bases y sales inorgánicas) y lavada con agua hasta pH neutro y libre de electrolitos.

Sin embargo, el método de fosgeno, aunque efectivo, presenta numerosas desventajas, tanto ambientales como económicas:

- Se requieren grandes cantidades de fosgeno, el cual funge como monómero. El fosgeno es muy peligroso y corrosivo. Es designado como arma química; su producción y uso son altamente restringidos.
- Enormes cantidades de CH_2Cl_2 son utilizadas como solvente (más de 10 veces el peso del PC producido). Además posee propiedades carcinogénicas (clasificación IARC*: grupo 2B, posible carcinógeno en humanos). Su bajo punto de ebullición (40 °C) dificulta evitar que escape a la atmósfera
- El agua utilizada durante el proceso de polimerización es demasiada con respecto a la cantidad de PC (más de 10 veces en peso), la cual contiene cantidades significativas de CH_2Cl_2 y otros contaminantes orgánicos y debe tratarse antes de ser desechada. Cerca de la misma cantidad de agua usada en la polimerización se requiere para lavar la fase orgánica que contiene al PC. Esto para remover contaminantes, como NaCl producido, monómeros sin reaccionar, catalizadores, entre otros.
- El fosgeno y subproductos clorados producen, además de efectos negativos en las propiedades del PC, corrosión en los materiales metálicos de los reactores donde se lleva a cabo la polimerización [18].

Debido a las desventajas de los métodos industriales, la investigación se ha centrado en buscar rutas alternativas para la síntesis de PC que ofrezcan propiedades similares a los productos actuales.

* *International Agency for Research on Cancer*

2.1.5. Síntesis novedosas

En la presente sección se describen algunos de los procesos de síntesis de policarbonatos alternativos al método industrial de fosgeno, algunos a nivel laboratorio, otros escalados a plantas piloto. La investigación en este rubro es muy amplia y una completa descripción de todos los trabajos relacionados va más allá del propósito de la presente tesis. Por lo tanto, solo se mencionan algunos de los más importantes.

La transesterificación de DPC con BPA era un método industrial cuando el BPA recién salió al mercado y recientemente se han publicado trabajos que suprimen algunas desventajas de ésta ruta de producción, descritas en el apartado anterior.

Komiya y colaboradores retomaron la síntesis en fundido de BPA con DPC y lo transformaron en un proceso de tres pasos; la síntesis de prepolímeros de acuerdo al proceso de fundido tradicional; la cristalización de dichos prepolímeros mediante un tratamiento con acetona; y finalmente la obtención de un polímero de alto peso molecular mediante la polimerización en estado sólido a 210 °C, temperaturas apenas inferiores al T_m de los prepolímeros [19].

Por otro lado, Gross et al. llevaron a cabo la síntesis de BPA-PC tratando oligómeros de este mismo material con CO₂ supercrítico para formar dominios cristalinos. Posteriormente, bajo estas condiciones realizaron una polimerización en estado sólido (160-230 °C) bajo flujo de N₂. Reportan pesos moleculares entre 6,500 y 14,00 (M_w) [20].

Además de la carbonilación de BPA con DPC, se han propuesto carbonilaciones con dimetilcarbontao (DMC), o directamente con CO o CO₂; explorándose así nuevas rutas de síntesis que apuntan a la producción de PC libre de fosgeno [21].

Como un sustituto para el DPC como agente carbonilante, el DMC puede reaccionar con BPA para crear precursores de policarbonato, los cuales

pueden posteriormente polimerizarse para formar PC de alto peso molecular. Esto tiene la ventaja que no se tiene que obtener DPC, cuya síntesis por algún método sin fosgeno no es sencilla.

En la transesterificación de BPA con DMC se obtienen oligómeros con grupo terminal hidroxilo o metoxilo, los cuales varían significativamente en reactividad.

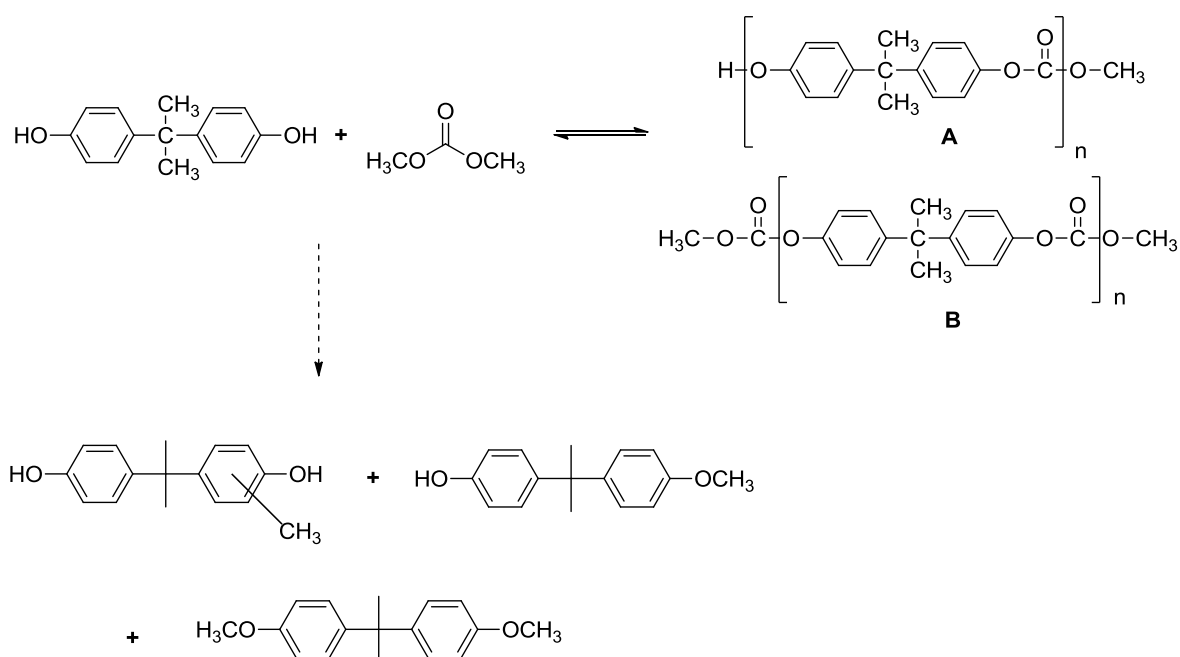


Figura 2.6. Reacción de BPA con DMC. A y B son los oligómeros formados, donde $n = 1-7$. Los subproductos metilados se encuentran bajo la flecha punteada

Se ha encontrado experimentalmente que el producto **B** es más reactivo que **A** en la postpolicondensación de polímeros de alto peso molecular [22]. Sin embargo, la reacción ofrece bajos rendimientos, y al no ser termodinámicamente favorecida, requiere de altas temperaturas que llevan a subproductos metilados [23]. Por lo tanto, se han investigado rutas de síntesis que tengan mayoritariamente B como producto principal y que no se tengan reacciones laterales.

Kunmei Su et al. proponen la utilización de un catalizador de TiO_2 conjuntamente con la sílica mesopórica SBA-15 ($\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$). Los rendimientos de **A** y **B** fueron 25.3 y 3.6%, respectivamente, con una pequeña cantidad de subproducto metilado [24].

Por su parte, Xiaolong He et al. investigaron diversos catalizadores basados en organo-óxidos de estaño. Encontraron que con Ph_2SnO no se tiene ningún tipo de reacción de metilación lateral, siendo el más selectivo, aunque la conversión de BPA fue baja (33%) [23].

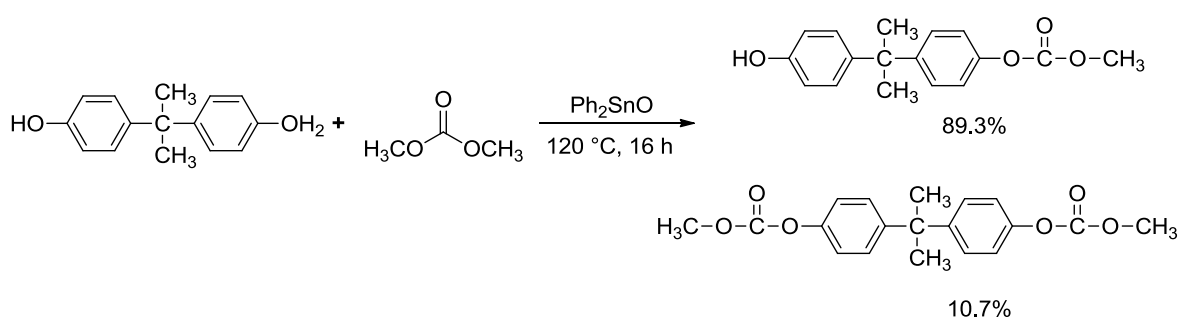


Figura 2.7. Síntesis de Xiaolong He

Otra alternativa fue propuesta por Osamu Haba y colaboradores, quienes sintetizaron un precursor bisfenol A bis(metilcarbonato) a partir de BPA y DMC, el cual en un segundo paso es polimerizado en fundido para obtener PC.

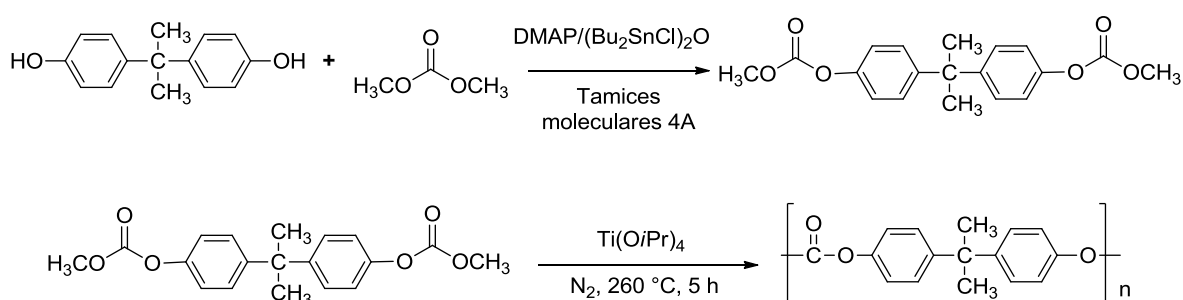


Figura 2.8. Síntesis de Osamu Haba

Los catalizadores con estaño y titanio para la síntesis del precursor y del polímero, respectivamente, son un obstáculo en el proceso; así como las grandes cantidades de tamices moleculares necesarios para remover el

metanol subproducido en el primer paso. El mayor peso molecular reportado por el autor corresponde a un M_n de 20,000 [25].

La inserción directa de monóxido de carbono (CO) en la posición para del BPA es también posible. Conceptualmente esto es lo más deseable para la síntesis de PC libre de fosgeno, porque involucra un menor número de pasos de reacción, sin la necesidad de utilizar DPC o DMC como intermediarios [16].

Goyal et al. llevaron a cabo esta carbonilación utilizando un sistema catalítico de $\text{PdCl}_2\text{-Cu(OAc)}_2$ -hidroquinona y un tamiz molecular de 3-Å para remover el agua producida. Este mismo sistema también funcionó para carbonilación oxidativa directa de fenol a DPC [26]. Sin embargo, solo se consiguió un rendimiento de 50% de PC, a pesar de la conversión casi completa de BPA. La causa fue la formación de oligómeros solubles en el metanol donde se precipitó el polímero. Los pesos moleculares M_n y M_w obtenidos mediante GPC fueron 2800 y 3600.

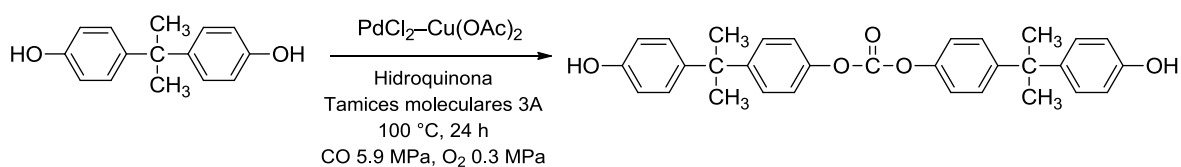


Figura 2.9. Síntesis de Goyal et al.

Por su parte, Okuyama et al. [27] proponen el uso de un complejo de Pd-metilendiimidazol como catalizador. Aunque se mejoraron los pesos moleculares y el rendimiento, éstos aún fueron bajos. (M_n = 9600; M_w 24000; rendimiento= 80%) [27].

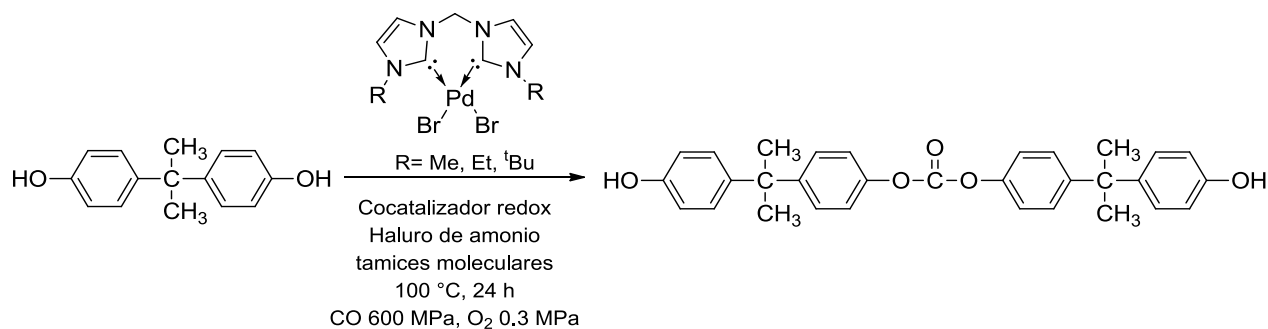


Figura 2.10. Síntesis de Okuyama

Recientemente, un nuevo proceso para la producción de PC fue descrito por Fukoka [18], en el que se utiliza BPA, óxido de etileno (EO) y CO₂ como materias primas. El esquema completo del proceso de síntesis se ilustra en la figura 2.12. En un primer paso, el CO₂ reacciona con EO, para formar carbonato de etileno (EC), el cual, al reaccionar con metanol produce dimetilcarbonato (DMC) y monoetilenglicol (MEG). En una tercera reacción, el DMC reacciona con fenol, formando de difenilcarbonato (DPC) y metanol de nueva cuenta. Finalmente, el BPA reacciona con DPC, para dar lugar al policarbonato y regenerar el fenol. El autor reporta pesos moleculares M_n de 11,700 [18].

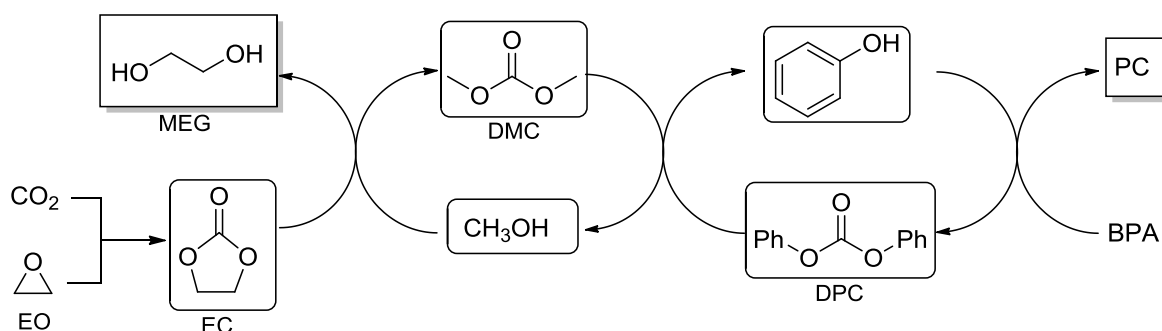


Figura 2.11. Síntesis de Fukoka, utilizado en la planta piloto Ashai en Japón

Como se puede observar, este proceso queda totalmente libre de fosgeno. Todos los intermediarios son regenerados en reacciones posteriores y el MEG, el único subproducto, tiene un valor comercial. Sin embargo, a pesar de ser un proceso sustentable y con algunas plantas en Asia, la cantidad de PC producido por éste método aún es inferior comparada con la de fosgeno.

Además de las carbonilaciones antes descritas, que son métodos directos y con potencial industrial, también se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre la síntesis de PC a nivel laboratorio.

Brzozowski, et. al. [28] describieron un PC obtenido mediante una modificación al método interfacial, usando DMSO en lugar de aminas terciarias como catalizador; así como BPA y biscloroformato de BPA como monómeros. Se reportan números de viscosidad entre 0.4 y 0.75 [28]. De éste modo se evita el uso de fosgeno en la reacción. A pesar de ofrecer pesos moleculares similares a los obtenidos mediante el método industrial, la síntesis previa del biscloroformato representa un obstáculo en el proceso.

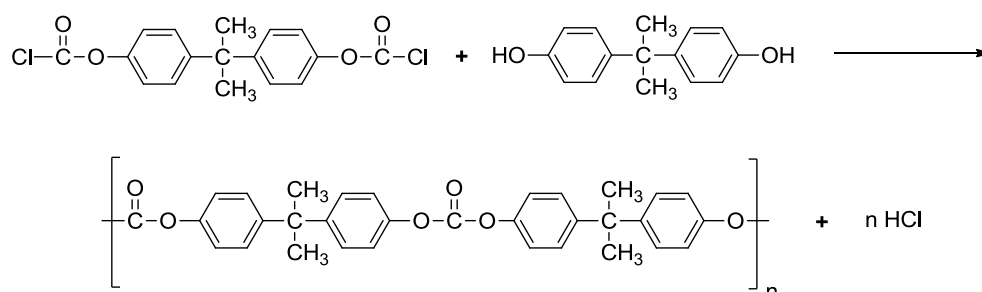
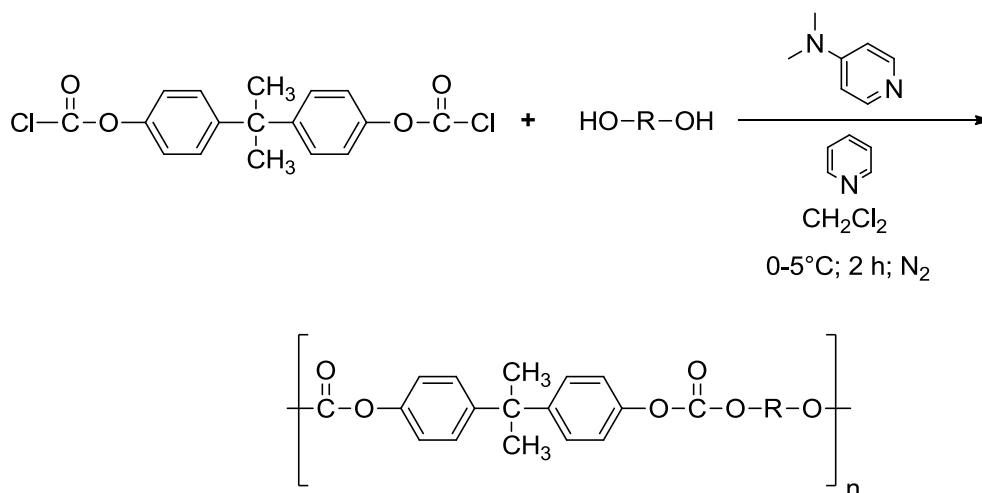


Figura 2.12. Síntesis de Brzozowski

El método reportado por Bassan et. al. también se basa en bis(cloroformato) de bisfenol A, el cual reacciona con diversos dioles en CH_2Cl_2 o THF (una sola fase)



Donde R puede ser una cadena alifática $((\text{CH}_2)_n, 2 < n < 6)$ o aromática (resorcinol, hidroquinona o BPA), obteniendo de éste modo una gran variedad de copolímeros de policarbonatos. Cabe señalar que si se usa $\text{R} = \text{BPA}$ se tiene un homopolímero BPA-PC, el cual, mediante éste método, tuvo una $[\eta]_{\text{inh}}$ de 0.29 y una T_g de 111°C . Las viscosidades de los demás polímeros se encuentran en el rango de 0.13 a 0.3, y sus T_g , entre 40 y 140°C [29].

2.2. Hidroxialquilación

La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática de tipo Friedel y Crafts. Dichas reacciones, estudiadas por primera vez en 1887 por Charles Friedel y James Crafts, permiten la incorporación de un grupo alquilo o acilo a un anillo aromático. Es por la formación de enlaces carbono-carbono que estas sustituciones son tan importantes en química orgánica. La reacción se lleva a cabo en presencia de ácidos de Lewis como cloruro de aluminio (AlCl_3) o cloruro de hierro(III) (FeCl_3) [30].

La condensación en catálisis ácida de compuestos aromáticos con aldehídos o cetonas es conocida como reacción de hidroxialquilación. Los primeros ejemplos de este tipo de reacción datan de 1872 [31].

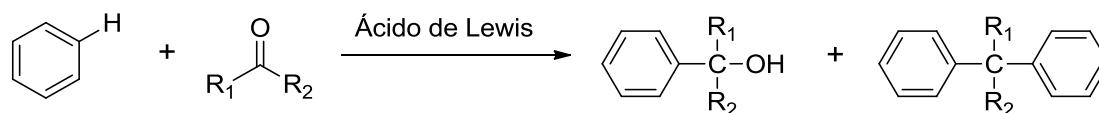


Figura 2.13. *Reacción general de hidroxialquilación. R_1 y R_2 pueden ser alquilos o arilos*

Dependiendo de las estructuras de los monómeros y condiciones de reacción, se pueden obtener un alcohol, un producto diarilado o la mezcla de éstos. Sin embargo, dados los bajos rendimientos y los subproductos no deseados durante la síntesis, estas reacciones fueron poco estudiadas.

2.2.1. Hidroxialquilación catalizada por superácidos

El término superácido apareció por primera vez en 1927, propuesto por Hall y Conant [32]. Su propuesta no fue utilizada hasta la década de 1960, gracias a los estudios de George Olah referentes a soluciones estables de carbocationes, que se dirigió la atención a los sistemas no acuosos de muy alta acidez. Finalmente Guillespie propuso la definición más aceptada: sistemas ácidos cuya acidez es mayor que la del ácido sulfúrico al 100% [33].

El mismo Olah (premio Nobel de química en 1994) demostró que las hidroxialquilaciones pueden ser catalizadas por superácidos, creando así el concepto de *superelectrófilos* para referirse a ciertas especies electrofílicas con una alta reactividad en medio superácido, como los dicationes [34].

Se cree que las especies activas en la hidroxialquilación son carbocationes, provenientes del aldehído o la cetona y el ácido catalizador. La teoría de carbocationes establece que éstos son más estables si se encuentran unidos a un grupo electrodonador. Sin embargo, estudios teóricos y experimentales sostienen que grupos electroattractores en el centro catiónico incrementa su electrofilicidad hacia los aromáticos. Por lo tanto, se espera que sustituyentes

como CF_3 , NO_2 u otro grupo carbonilo adyacente aumenten la reactividad de los carbocationes formados [35].

Se han reportado reacciones de compuestos dicarbonílicos en presencia de superácidos, donde se obtuvieron compuestos gem-difenilcetona con altos rendimientos [36].

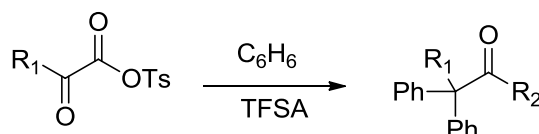


Figura 2.14. Reacción de hidroxialquilación de compuestos dicetónicos en medio superácido. R_1 y R_2 pueden ser: CH_3 , C_2H_5 y OCH_3

Esta reacción de tipo Friedel y Crafts da buenos rendimientos en H_2SO_4 , pero en presencia de TFSA la velocidad de reacción aumenta. El reporte afirma que el comportamiento dependiente de la acidez implica una protonación adicional necesaria para incrementar la electrofilia del catión formado, es decir, un dicatión. Se debe tener especial atención en el nivel de acidez del superácido a utilizar, ya que si éste no es lo suficientemente alto, la reacción podría no llevarse a cabo.

2.2.2. Polihidroxialquilación

En catálisis superácida, el alcohol obtenido en la hidroxialquilación reacciona con otro compuesto aromático para dar un producto diarilado (figura 2.14). En 2001 se reportó por primera vez la síntesis de polímeros catalizada por superácidos, entre isatina y compuestos aromáticos [37].

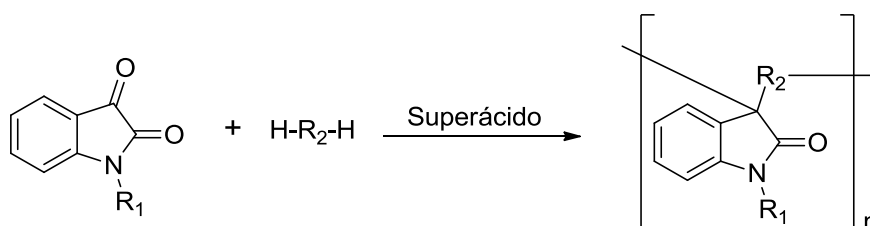


Figura 2.15. Ejemplo de polihidroxialquilación donde R_1 es un alquilo y R_2 un arilo

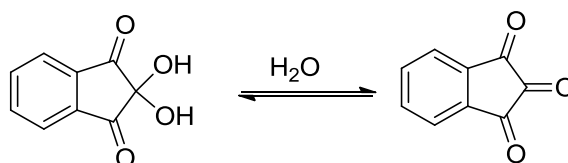
El alcance de la polihidroalquilación es muy amplio y permite el diseño de nuevas arquitecturas poliméricas, que antes no eran posibles por otros métodos.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado una ruta sintética de polímeros a través de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos, obteniéndose diversos polímeros de alto peso molecular a partir de compuestos carbonílicos con hidrocarburos aromáticos no activados en un solo paso, usando monómeros comercialmente disponibles. [38].

2.3. Propiedades de los monómeros

2.3.1. Ninhidrina

La ninhidrina es un compuesto orgánico ampliamente utilizado en síntesis orgánica, bioquímica y ciencias forenses. Fue reportado por primera vez en 1910 por Ruhemann. Es el producto estable, hidratado de la 1,2,3-indanotriona.



Esquema 2.16. Reacción de 1,2,3-indanotriona con agua.

Las aminas primarias y α -aminoácidos reaccionan en la posición C-2 de la ninhidrina, formando el producto de condensación llamado púrpura de Ruhemann, de color intenso. Debido a esto, tiene aplicaciones en la determinación de α -aminoácidos y en la señalización de huellas digitales [39].

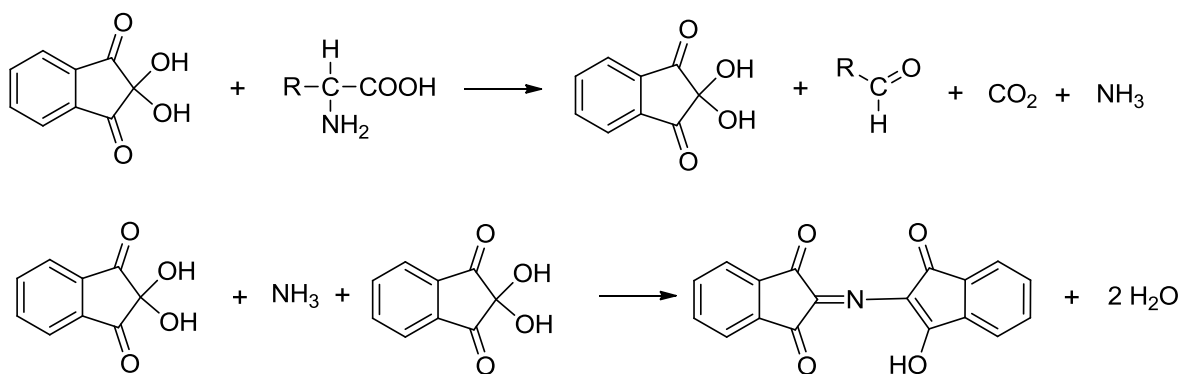


Figura 2.17. Reacciones generales de la ninhidrina en presencia de aminoácidos

Se han reportado reacciones de ninhidrina con arenos [39], utilizando ácido sulfúrico y ácido tríflico (TFSA, superácido) como catalizadores en reacciones de sustitución electrofílica aromática. El estudio muestra que en presencia de H₂SO₄ se promueve la formación de 2,2-diaril-1,3-indanodionas. La reacción en presencia de TFSA da lugar a la formación de isobenzofuranonas.

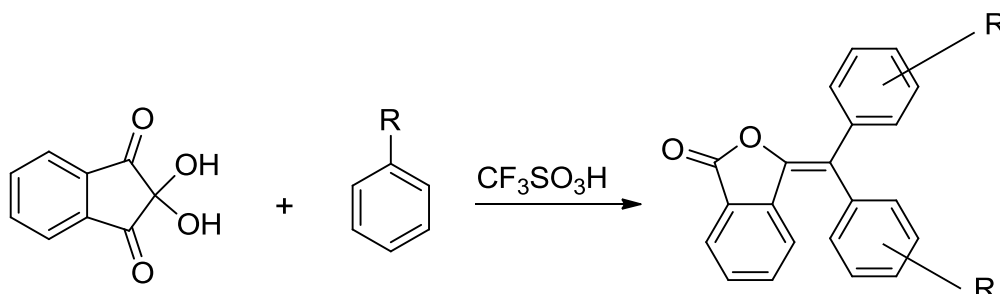


Figura 2.18. Reacción de ninhidrina con aromáticos en ácido tríflico, donde R= halógeno, CH₃, NO₂, H.

En el reporte se muestra que en presencia de ambos ácidos las reacciones son regioselectivas; el areno reacciona en la posición *para* al sustituyente.

El compuesto tipo indanodiona formado en presencia de ácido sulfúrico puede transformarse en la isobenzofuranona si es tratado con ácido tríflico, lo que

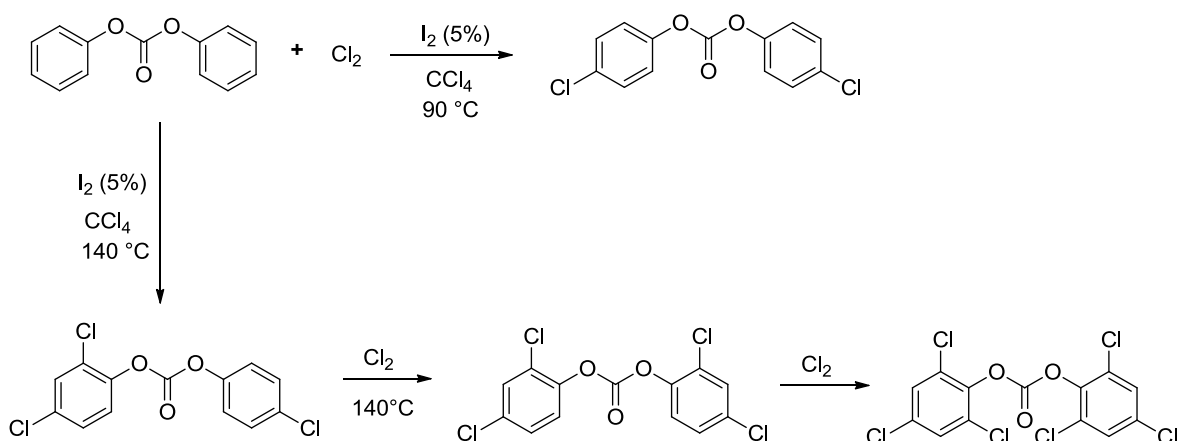
indica que siempre se forma la primera estructura y su posterior transformación solo depende de la acidez del medio.

2.3.2. Difenilcarbonato

El difenilcarbonato es un carbonato orgánico acíclico. Es ampliamente utilizado a nivel industrial como intermediario en la síntesis de policarbonato. Es sintetizado comercialmente haciendo reaccionar fosgeno con fenol, en presencia de NaOH. Por este motivo, hay una amplia investigación que busca síntesis alternativas, entre las que destacan la ruta de dimetilcarbonato (DMC) [40].

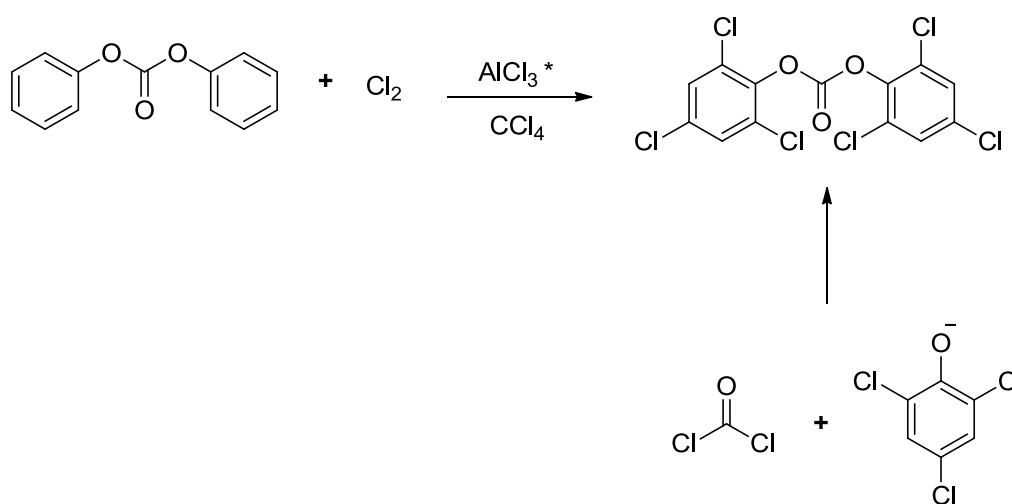
Las reacciones con nucleófilos del DPC están bien reportadas, sin embargo hay pocos trabajos referentes a sus reacciones electrofílicas. Solo se encuentran publicaciones sobre cloración y nitración [41-43].

Barral reportó la cloración de DPC en diversas condiciones y obtuvo distintos productos de sustitución [43].



Esquema 2.19. Reacción de cloración de DPC con cloro en presencia de yodo

La cloración de DPC en presencia de yodo produce inicialmente el carbonato de paramonoclorofenilo, a 90 °C. Si la temperatura se eleva a 140 °C se obtiene una mezcla de carbonato de mono y dicloro fenilo, el cual con cloraciones superiores da (1,4,6-tricloro)difenilcarbonato. Este último producto se puede obtener directamente del tratamiento del DPC con AlCl_3 o SbCl_3 ; así como de la reacción de fosgeno con una sal de 2,4,6-triclorofenolato.



Esquema 2.20. *Reacción de cloración de DPC con cloro en presencia de AlCl_3 (* también SbCl_3 puede ser usado)*

Con base en el trabajo de Barral, que señala la regioselectividad de la cloración en posiciones *orto* y *para*, se puede esperar una selectividad similar del DPC en otras sustituciones electrofílicas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Encontrar las condiciones óptimas para sintetizar polímeros de alto peso molecular derivados de difenilcarbonato y ninhidrina, utilizando catálisis superácida.

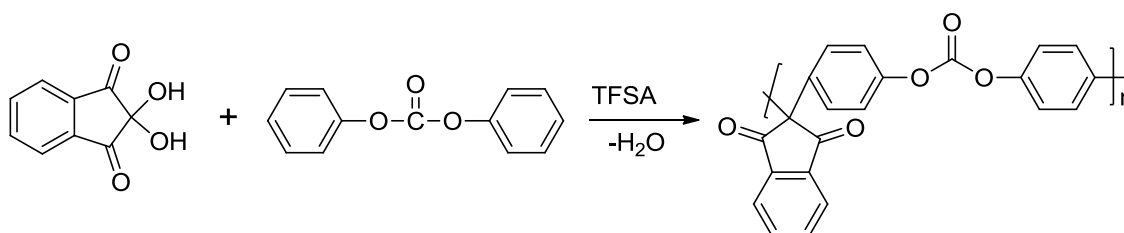


Figura 3.1. Esquema de reacción y producto esperado

3.2 Objetivos particulares

1. Optimización de las condiciones de reacción (concentración de los monómeros, acidez del medio, temperatura y tiempo de reacción)
2. Llevar a cabo el proceso de caracterización de los polímeros obtenidos mediante análisis estructural (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR, Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)), y mecánico (viscosidad, formación de membranas)
3. Analizar diferentes propiedades como peso molecular, temperatura de descomposición y de transición vítrea, capacidad para formar películas y de transporte de gases para encontrar aplicaciones prácticas

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las características de los reactivos, la síntesis de los polímeros, su purificación y los métodos de análisis se detallan en el presente capítulo.

4.1 Reactivos

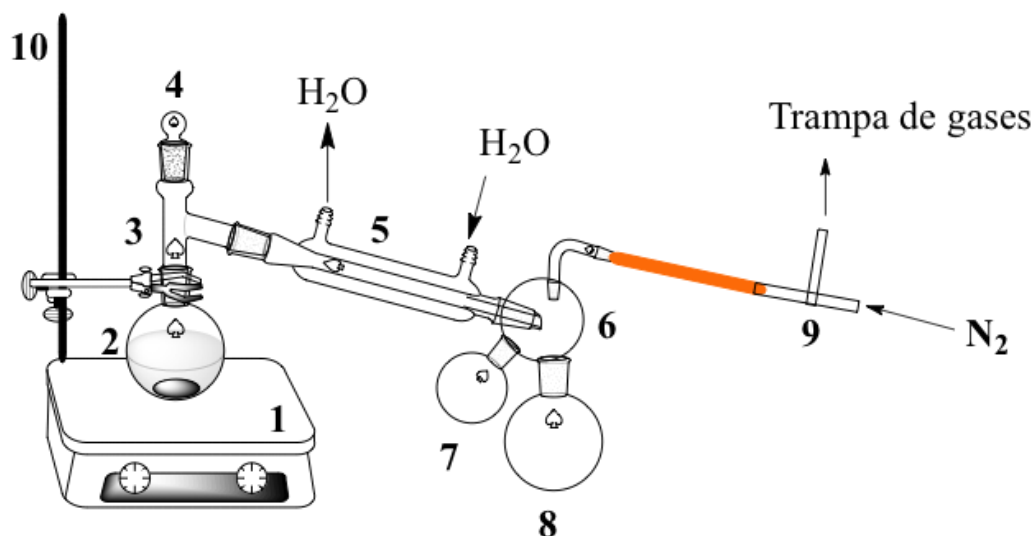
Tabla 4.1. Reactivos y disolventes utilizados

Sustancia	Abreviatura	Masa molar (g/mol)	T _{fusión} (° C)	T _{ebullición} (° C)	Densidad (g/mL)	Pureza (%)
Monómeros						
Difenilcarbonato	DPC	214.216	83	306	1.12	99
Ninhidrina	N	178.14	250 (descompone)	-	0.862	98
Catalizadores y disolventes						
Ácido trifluorometanosulfónico	TFSA	150.07	-40	162	1.69	98
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84.93	-97	39.8-40	1.32	99.5
Metanol	MeOH	32	-97.6	64.7	0.79	85
Etanol	EtOH	46	-144	78	0.79	85
tert-butanol	^t BuOH	74.12	25-26	82-83	0.775	>99
Cloroformo	CHCl ₃	119.38	-63	61	1.44	99.8
1-metil-2-pirrolidona	NMP	99.13	-24	81-82	1.03	99.8
Ácido trifluoroacético	TFA	114.02	-15.4	72.4	1.48	99
Ácido dicloroacético	DCAA	128.94	9-11	194	1.56	>99
Tetrahidrofurano	THF	72.11	-108	66	0.889	>99.9

4.2. Purificación de reactivos y disolventes.

Con el propósito de obtener polímeros puros, todas las sustancias involucradas en las reacciones deben ser de alta pureza. Especialmente puro debe ser el ácido tríflico, ya que las impurezas presentes, sobre todo agua, disminuyen drásticamente su actividad catalítica. Debido a que la pureza del TFSA influye en la velocidad de reacción (acidez del medio) y la calidad del producto final, es necesaria una doble destilación del TFSA antes de ser usado en las reacciones. Visualmente, la pureza del TFSA podía determinarse mediante la transparencia del líquido. Recién salido del empaque de Aldrich, el color era amarillento/marrón, después de la primera destilación tenía una ligera

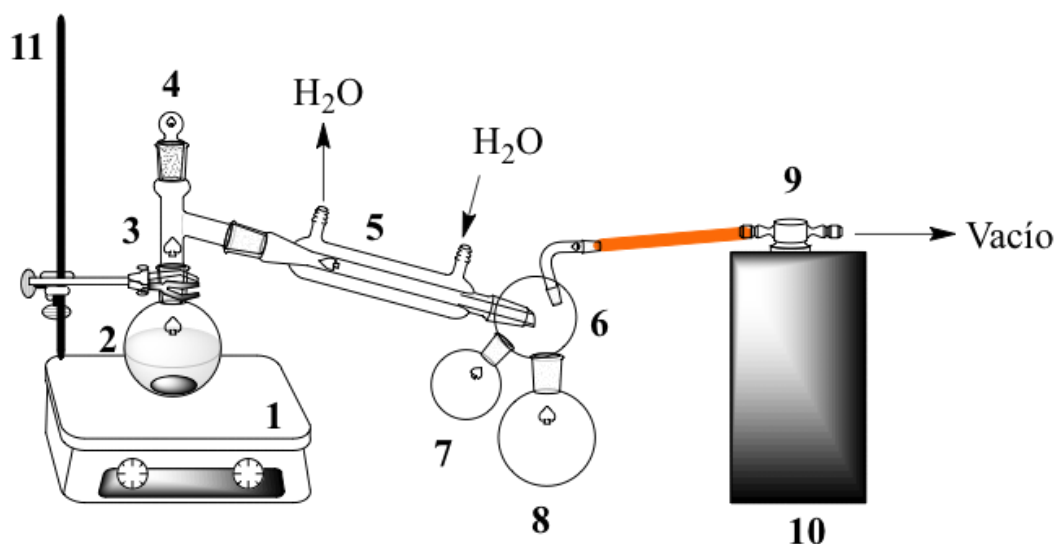
coloración ámbar, y al final el ácido debía ser completamente transparente. Las primeras destilaciones se realizaban con un flujo constante de nitrógeno, de acuerdo al esquema 4.1.



Esquema 4.1. Montaje para la destilación en atmósfera inerte. 1. Parrilla de agitación; 2. Matraz bola con barra de agitación magnética; 3. Columna de condensación tipo Vigreux; 4. Tapón de vidrio; 5. Refrigerante; 6. "Vaquita" de vidrio; 7. Matraz bola para la cabeza de destilación; 8. Matraz bola para cuerpo de destilación; 9. T de vidrio; 10. Soporte universal.

*en la destilación de TFA, la adición de P_2O_5 al matraz de destilación era necesaria.

Posteriormente, el procedimiento se modificó a una destilación al vacío.



Esquema 4.2. Montaje para la destilación al vacío. 1. Parrilla de agitación; 2. Matraz bola con barra de agitación magnética; 3. Columna de condensación tipo Vigreux; 4. Tapón de vidrio; 5. Refrigerante; 6. "Vaquita" de vidrio; 7. Matraz bola para la cabeza de destilación; 8. Matraz bola para cuerpo de destilación; 9. "Dedos fríos" de vidrio para condensación de gases; 10. Vaso Dewar con nitrógeno líquido; 11. Soporte universal.

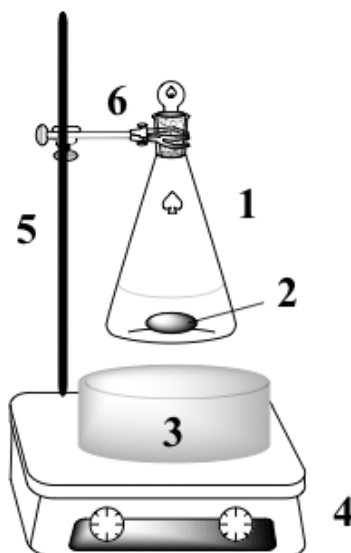
El calentamiento se llevó a cabo con una pistola de calentamiento, y para asegurar el aumento homogéneo de la temperatura, se requirió de agitación vigorosa (aproximadamente 300 rpm).

Mediante una destilación al vacío también se purificó la NMP. Los disolventes cloroformo, diclorometano y THF fueron purificados mediante una destilación simple.

Metanol, etanol, tert-butanol, acetona y ácido dicloroacético se utilizaron sin ser purificados. Los monómeros solamente fueron pulverizados en un mortero de cerámica para aumentar el área de contacto con el catalizador. No fueron purificados.

4.3. Síntesis del polímero

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante un procedimiento general y mediante el uso de los mismos materiales, como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 4.3. Montaje general para la síntesis de polímeros. 1. Matraz Erlenmeyer de 15 mL; 2. Barra de agitación magnética; 3. Baño de hielo; 4. Parrilla de agitación; 5. Soporte universal; 6. Pinzas de 3 dedos con nuez.

Los monómeros se pesaron en una balanza analítica en navetas adecuadas, dependiendo de la concentración y el desbalance estequiométrico. El matraz

en el que recolocaron los reactivos ya contenía el agitador magnético. El catalizador se añadió con pipetas volumétricas limpias y secas.

Algunas condiciones específicas como temperatura de reacción, dilución del medio y modo de terminar la reacción se detallarán a continuación

4.3.1. Síntesis de los polímeros del bloque A.

Una síntesis típica del bloque uno se realizó de la siguiente manera:

En la balanza analítica se pesan 0.3531 g de DPC (1.65 mmol) y la ninhidrina, dependiendo del exceso (0.4552 g (2.54 mmol); 0.4262 g (2.38 mmol); 0.3464 g (1.93 mmol); para excesos de 55, 45 y 30%, respectivamente). Ambos monómeros se colocaron dentro de un matraz Erlenmeyer de 15 mL. El matraz fue colocado en un baño de hielo. Posteriormente y bajo agitación, se añadieron 3 mL (33.9 mmol) de TFSA con una pipeta. La mezcla de reacción tomó un color anaranjado. Se retiró el baño de hielo y se dejó a la reacción proseguir a temperatura ambiente. Después de entre 40 y 50 minutos, cuando la mezcla de reacción era muy viscosa, se agregó CH_2Cl_2 con una probeta de 25 mL (la cantidad fue variable, ya que se buscaba disminuir la viscosidad, típicamente fueron entre 2 y 5 mL). El color de la mezcla de reacción era café oscuro/negro. El contenido del matraz se vertió en un vaso de precipitados que contenía metanol a temperatura ambiente, con agitación. El polímero precipitaba formando fibras delgadas de color anaranjado claro/amarillo. Se agregaba metanol al interior del matraz y se obtenía una película quebradiza adherida a las paredes de éste.

El producto se lavaba con reflujo de metanol por 6-8 horas, y después se dejaba secar en la campana, con flujo de aire. El polímero se purificó disolviéndolo en clorofomo y volviendo a precipitar en metanol. Las delgadas fibras del producto final se aglomeraron y dieron la apariencia de pequeños agregados, quebradizos. Se lava en metanol de nueva cuenta. Después de secar se pesa y almacena. Finalmente, se determina la viscosidad inherente usando un viscosímetro Ubbelohde.

4.3.2. Síntesis de los polímeros del bloque B

El procedimiento general es muy similar al del bloque 1, pero algunas condiciones difirieron.

La cantidad pesada de DPC fue 0.3211 g (1.5 mmol). En el caso de la ninhidrina, dependiendo del exceso, se pesaron: 0.399 g (2.23 mmol); 0.361 g (2.01 mmol); 0.333 g (1.86 mmol); 0.307 g (1.71 mmol); para excesos de 45, 35, 25 y 15%, respectivamente. Ambos monómeros fueron almacenados, dentro de sus navecillas, en una caja de petri para su posterior adición.

Dentro del matraz Erlenmeyer se pesó el pentóxido de fósforo. La exposición del P_2O_5 con la humedad del ambiente debía limitarse al máximo. Se pesaban aproximadamente 0.2 g (3-5% en peso) de P_2O_5 , se tapaba el matraz inmediatamente y se llevaba a un baño de hielo. Se añadieron después 3 mL de TFSA con una pipeta limpia y seca, bajo agitación. El DPC se agregaba primero y al final la ninhidrina. El baño de hielo permaneció toda la reacción.

La dilución se llevó a cabo con una mezcla 1:1 de CH_2Cl_2 con TFA (o DCAA) preparada en una probeta de 25 mL. El modo de terminar la reacción, los lavados y la reprecipitación son iguales que en el bloque 1.

4.3.3. Síntesis de los polímeros del bloque C

Una síntesis típica del bloque 3 se explica a continuación.

Debido a que no se utilizó P_2O_5 en este bloque, la síntesis fue muy similar a la del bloque 1. El DPC (0.3211 g; 1.5 mmol) fue colocado dentro del matraz, y éste a su vez en un baño de hielo. Se añadieron 3 mL de TFSA. La ninhidrina (0.333 g; 1.86 mmol) se adicionó en dos partes, dejando un intervalo de aproximadamente 30 segundos entre cada una.

La mezcla de reacción no se diluyó. Cuando lucía muy viscosa, el matraz se colocó a una altura muy grande (del orden de 2 m) y se vertió su contenido en un recrisalizador grande, el cual contenía metanol enfriado con nitrógeno líquido (-5 a 0 °C). Debido a la altura, no se obtienen fibras, sino pequeñas gotas, las cuales solidifican en contacto con el metanol.

Los lavados posteriores son también en metanol. Se reprecipitó de THF.

4.4. Técnicas de análisis

4.4.1. Solubilidad

El análisis cualitativo de solubilidad se realizó tomando aproximadamente 0.01 g del polímero y se añadió cerca de 1 mL del disolvente, ésto en un tubo de ensayo. Si después de algunos minutos el polímero no se disolvía, se calentaba suavemente para ver si la solubilidad aumentaba. Los disolventes usados fueron: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , dicloroetano, tetracloroetano, DMFA, NMP, DMSO, dioxano, THF, acetona y tolueno.

4.4.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

El análisis de RMN fue realizado utilizando un equipo Bruker Advance 400. Se pesaron aproximadamente 50 mg de polímero. Se utilizó cloroformo deuterado como disolvente en todos los casos.

4.4.3. Espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).

Para determinar los grupos funcionales en los polímeros, éstos se sometieron a un análisis de IR. Los productos fueron procesados en una prensa hidráulica para formar una película delgada y uniforme. Todos los espectros de IR fueron obtenidos con un equipo Nicolet IS10 Thermo Scientific mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection) a temperatura ambiente, en un intervalo de 600 a 3500 cm^{-1} .

4.4.4. Determinación de viscosidad inherente (η_{inh}).

Se disuolvieron 0.02 g del polímero en 10 mL de NMP (concentración de 0.2%). La disolución se analiza en un viscosímetro Ubbelohde sumergido en un baño de agua a temperatura constante de 25 °C. Se compara el tiempo requerido por una solución del polímero en NMP para atravesar un volumen dado (bulbo A, acotado por las marcas x y y, figura 1), con el tiempo que le toma al disolvente puro.

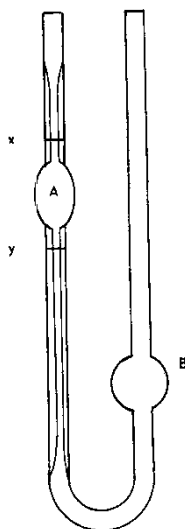


Figura 1. Viscosímetro Ubbelohde.

4.4.5. Análisis térmicos.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con muestras aproximadamente de 3 mg de polímero, las cuales se colocaron en cápsulas de aluminio. Una de éstas cápsulas vacía fungió como referencia. Debido al poco carácter energético de la Tg, se realizaron experimentos de DSC modulado. El programa de calentamiento fue de temperatura ambiente a 400 °C en atmósfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y una modulación de +/- 1°C cada 120 segundos. Se utilizó un equipo DSC Q2000 de la marca TA Instruments.

El análisis termogravimétrico se realizó en atmósferas de aire y nitrógeno. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min, de temperatura ambiente a 800 °C. El equipo utilizado fue un TGA Q 5000 IR de la marca TA Instruments.

4.4.6. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El estudio de GPC se llevó a cabo en el IIM con un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separation Module, el cual cuenta con un detector de índice de refracción integrado, modelo Waters 2414, desgasificador en línea y un banco de dos columnas Waters HPLC: Styragel HR 4E con rango M_w de 50 a 1×10^5 y Styragel HR 5E con M_w de 2×10^3 a 4×10^6 . Se utilizó tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min y una temperatura de 35 °C. Se realizaron dos curvas de calibración por separado con las condiciones anteriormente descritas, utilizando 18 y 10 estándares de poliestireno y polimetilmetacrilato, respectivamente.

4.4.7. Preparación de películas.

Se pesan 0.15 g del polímero y se disuelve en 3 mL de cloroformo. La solución es depositada en un molde circular formado por un aro de vidrio con fondo de celofán. Se tapa con un vidrio de reloj. Se deja por 12 horas hasta que se evapore el disolvente. La película resultante es empaquetada y enviada para su análisis de gases.

4.4.8. Medición de las propiedades de transporte

Para las mediciones de las propiedades de transporte (permeabilidad de gases) se utilizó una celda de permeación estándar. Las muestras utilizadas fueron películas circulares obtenidas mediante el procedimiento descrito en el apartado 4.4.7. Durante los experimentos, el incremento de la presión en la región permeada por la membrana fue seguido por un transductor de presión absoluta marca Baratrón MKS tipo 672B. Los gases medidos de alta pureza fueron los siguientes: O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 . La selectividad para cada par ij de gases fue calculada de acuerdo a la fórmula

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Esta sección expone los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo del proyecto; así como su respectiva discusión. Primeramente se tratan los pormenores de la síntesis y la variación de distintos parámetros para su optimización, seguido de la caracterización de los polímeros obtenidos. Al final se proponen mecanismos para las reacciones que toman parte en el proceso de polimerización.

5.1. Condensación de DPC con ninhidrina

5.1.1. Variables y parámetros de la policondensación

Debido a que se trataba de un polímero nuevo, las condiciones de síntesis de polímeros parecidos no se encontraban reportadas en ninguna publicación previa, volviendo al proceso de optimización laborioso. Los parámetros que se modificaron fueron principalmente:

1. El catalizador usado;
2. La concentración del monómero (referidos al DPC),
3. La relación molar entre DPC y ninhidrina,
4. La presencia de pentóxido de fósforo (P_2O_5) para promover la reacción,
5. Temperatura;
6. La dilución del medio de reacción;
7. El alcohol donde se terminó la reacción;
8. El orden de adición de los reactivos

Una vez sintetizados los polímeros se les determinó la viscosidad inherente (η_{inh}) mediante un viscosímetro Ubbelohde, usando NMP como disolvente. Los polímeros que presentaban una alta viscosidad fueron tomados para realizar posteriores estudios, como resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis térmicos (TGA y DSC), formación de películas y pruebas de solubilidad.

5.1.1.1. Ácido catalizador

Para hidroxilaciones en medio ácido es común el uso de catalizadores como el ácido metanosulfónico (MSA), el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA o ácido tríflico) y el reactivo de Eaton (mezcla de TFSA y 10% en peso de P_2O_5).

El TFSA como catalizador y disolvente en polihidroxiaquilación es frecuente debido a su mayor acidez, la cual activa frente a las sustituciones electrofílicas a monómeros poco reactivos; además es un buen disolvente para los monómeros (generalmente), lo que permite un medio homogéneo de reacción, y su eliminación posterior no se dificulta.

La pureza del ácido tríflico usado como catalizador es fundamental en el rendimiento de la reacción. En dos reacciones con la misma cantidad de monómeros, pero ácido de distinta pureza, el tiempo de entrecruzamiento puede variar significativamente, siendo menor para el TFSA con la destilación más reciente. Usar el catalizador inmediatamente después de ser destilado implica una disminución en los tiempos de reacción. El sistema de purificación del ácido tríflico consiste en una destilación doble al vacío (sección 4.2).

5.1.1.2. Concentración del monómero

En una reacción de polimerización por pasos, al aumentar la concentración de los monómeros aumenta la velocidad de reacción, y al mismo tiempo se reduce la formación de macrociclos.

Trabajos previos con polímeros de ninhidrina indican que las reacciones se pueden llevar a cabo con concentraciones entre 0.8 y 0.3 mol/L, (referidos al compuesto aromático) [44]. Para otros sistemas incluso más reactivos, como las policondensaciones con isatina, las concentraciones pueden ser tan bajas como 0.05 mol/L. Por otro lado, se ha encontrado experimentalmente que en polimerizaciones por condensación el peso molecular puede decaer a

concentraciones elevadas [45]. Por tanto es importante tener una concentración óptima.

5.1.1.3. Relación molar entre DPC y ninhidrina (exceso)

De acuerdo a la teoría clásica de policondensación de Carothers, el mayor peso molecular se obtiene con estequiometría perfecta 1:1. Cualquier exceso de alguno de los monómeros reduce el peso molecular final [8].

Recientemente, estudios teóricos y experimentales han demostrado que en las reacciones de polihidroalquilación en medio superárido, el grado de polimerización incrementa con el desbalance estequiométrico, si la primera condensación de un monómero bifuncional promueve la segunda condensación del grupo funcional remanente; y si ambos grupos funcionales están presentes en el mismo átomo [46].

El incremento en la velocidad de reacción y el exceso de uno de los monómeros no tienen una relación lineal, y con excesos muy elevados se pueden tener pesos moleculares bajos, y al igual que la concentración, existe un exceso óptimo.

5.1.1.4. Uso de pentóxido de fósforo

En las reacciones de policondensación una molécula pequeña es liberada en cada reacción entre monómeros. La identidad de dicha molécula es variable, dependiendo de las características de las materias primas. En el caso de la polihidroalquilación, la molécula es agua (figura 2.15), la cual reacciona con el TFSA, disminuyendo su actividad catalítica. Además, dado el medio ácido; el agua puede provocar hidrólisis, disminuyendo así el peso molecular del polímero.

El reactivo de Eaton es ampliamente usado en síntesis orgánica, el cual consiste en una solución 1:10 en peso de pentóxido de fósforo en ácido metanosulfónico. [47]. Su efectividad en química orgánica ha llevado a su utilización en síntesis de polímeros, donde ha sido usado como agente condensante y solvente para la preparación de policetonas, poli(éteres sulfonas) y polibenzotiazoles [48,49].

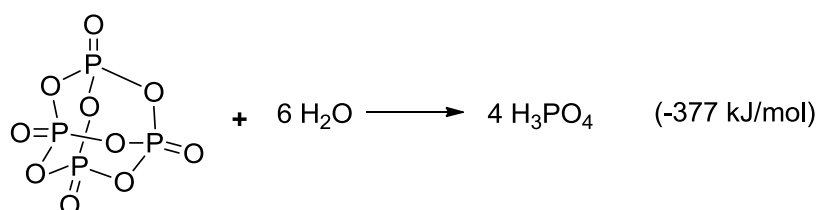


Figura 5.1. *Reacción del pentóxido de fósforo con agua. Obsérvese el carácter exotérmico*

El pentóxido de fósforo reacciona rápidamente con el agua, produciendo ácido fosfórico (figura 5.1). Se busca eliminar el agua del medio de reacción mediante el P_2O_5 para desplazar el equilibrio hacia los productos. Adicionalmente, el P_2O_5 puede reaccionar con el agua residual en el TFSA después de ser destilado y aumentar así su acción catalítica.

5.1.1.5. Dilución de la mezcla de reacción

En las reacciones de policondensación en medio homogéneo, al aumentar el peso molecular del producto, aumenta también la viscosidad del medio de reacción. En estos casos se agregan disolventes para disminuir la viscosidad y obtener fibras más delgadas; así como para evitar la formación de un polímero entrecruzado. El CH_2Cl_2 , es ampliamente usado. También se utilizan ácidos fuertes como el ácido trifluoro acético (TFA) y ácido dicloroacético (DCAA) para ayudar a la incorporación del polímero al medio; así como mezclas de dichos ácidos con el diclorometano

5.1.1.6. Temperatura de reacción

La temperatura de reacción es un parámetro determinante. La mayoría de las reacciones de polihidroalquilación pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente. Sin embargo, si alguno de los monómeros es muy reactivo, las reacciones pueden realizarse a temperaturas más bajas, ya sea en baños de hielo o agua. De este modo se tiene un mayor control de la polimerización.

5.1.1.7. Término de la reacción.

Un modo de terminar las reacciones de polimerización consiste en verter la mezcla de reacción en un disolvente donde el polímero no sea soluble. Los alcoholes son muy adecuados, ya que no son disolventes para la mayoría de los polímeros, además son propensos a ser protonados por el TFSA residual del medio, desactivándolo.

5.1.1.8. Orden de adición de los reactivos.

En algunas reacciones de polihidroalquilación el orden en el que son agregados los monómeros y el catalizador puede influir en el desarrollo de la reacción y en los productos. Generalmente, se agrega el ácido a la mezcla de los monómeros en el matraz. Sin embargo, si el sistema es muy reactivo puede haber poco control de la reacción y gran liberación de calor. En estos casos se pueden probar distintos órdenes de adición.

A continuación se describirá a detalle la síntesis de algunos polímeros que representen la variación de los parámetros antes descritos.

5.2. Síntesis de polímeros del Bloque A

Se agruparon en este bloque las primeras pruebas de síntesis. El primer paso fue encontrar el mejor ácido catalizador. Se probó con MSA, TFA y TFSA, siendo en éste último donde se obtuvieron mejores resultados. El uso de TFSA como catalizador y disolvente se debe a la baja reactividad del difenilcarbonato. Con catalizadores de menor acidez, como TFA o MSA; o adición de disolventes, la reacción no se llevaba a cabo.

Posteriormente, se buscó la concentración óptima. Se probaron reacciones a concentraciones de 0.60 y 0.65 mol/L, para asegurar una interacción entre cadenas efectiva. Sin embargo, la rapidez de reacción era tal, que en menos de 20 minutos el producto formaba gel. Las reacciones con una concentración de 0.55 M eran más lentas, y ofrecían la posibilidad de ser monitoreadas en un tiempo corto y podían ser detenidas antes de que se llegara al entrecruzamiento.

La primera reacción llevada a cabo fue una síntesis estequiométrica a concentración 0.55 mol/L, con una estequiometría 1:1 de los monómeros. Sin embargo, después de 23 horas y 15 minutos de reacción no se tuvo la viscosidad característica de un polímero de alto peso molecular en el matraz, a pesar de la relación equimolar de los reactivos. El producto al ser precipitado en metanol tenía la apariencia de fibras quebradizas de color café claro; lo cual indicaba un bajo peso molecular u oligómeros.

Se procedió con la síntesis no estequiométrica. Se probaron excesos de 55 a 30% en mol de ninhidrina con respecto al difenilcarbonato. Los resultados de los experimentos se pueden observar en la tabla 5.1.

Se evaluaron diferentes alcoholes para terminar las reacciones. Debido a la presencia potencial de hidrólisis era necesario usar un alcohol que fuera poco

reactivo a la transesterificación, que está muy favorecida dadas las condiciones ácidas del medio. En este rubro el tert-butanol es muy poco reactivo, pero su alto punto de fusión (25 °C) requirió una mezcla con etanol.

Se probaron mezclas 50:50 y 60:40 de tert-butanol-etanol; así como isopropanol y metanol (individualmente). En ambas mezclas y en isopropanol las fibras finales de polímero tenían un color anaranjado intenso, lo cual indicaba una fuerte complejación del TFSA con la cadena. En metanol, en cambio, el polímero era color crema. Se deduce entonces que la afinidad del TFSA es mayor con el metanol y por tanto más eficiente para retirarlo de la cadena polimérica.

Por lo anterior se eligió al metanol para terminar las reacciones, a pesar de ser el más reactivo de toda la serie de alcoholes, frente a la transesterificación. Debido a ello se tomaron precauciones especiales, por ejemplo, limitar al máximo la exposición del producto al metanol que contenía el TFSA residual. El polímero recién formado, una vez precipitado, se cambiaba a otro contenedor con metanol limpio y de ser necesario, se sustituía por tert-butanol.

En una síntesis típica, en el matraz se colocaban primero el DPC y la ninhidrina en un baño de hielo, y se agregaba el TFSA. Esto debido a la alta reactividad de la ninhidrina en medio superácido. Poco después el matraz se retiraba del baño de hielo y se dejaba que la reacción procediera a temperatura ambiente. Cuando la mezcla de reacción era muy viscosa, se agregaba CH_2Cl_2 para diluir la disolución. Todas las reacciones fueron terminadas en metanol a temperatura ambiente. Los productos que se obtuvieron fueron fibras de color amarillo y películas medianamente resistentes adheridas al matraz. El producto era lavado con un reflujo de metanol. La baja concentración de residuos ácidos suprimió el riesgo de algún tipo de hidrólisis. Para finalizar el proceso de purificación, los polímeros se disolvieron en cloroformo y se precipitaron de nueva cuenta en metanol.

A continuación se muestran algunos experimentos representativos.

Tabla 5.1. Polímeros del bloque A.

	Clave	[Monómero] (mol/L)	% m/m P ₂ O ₅	tiempo	Rendimiento (%)	η_{inh} (dL/g)
1	A1	0.55+0%	-	23h 15min	83.6	0.083
2	A2	0.55+55%	-	48min	95.5	0.190
3	A3	0.45+45%	-	1h 48min	83.8	0.290
4	A4	0.55+45%	-	43min	95.8	0.214
5	A5	0.55+45%	-	1h 12min	86.8	0.347
6	A6	0.55+45%	9.4	40min	90.6	0.400
7	A7	0.55+45%	10.0	28min	80.2	0.282
8	A8	0.55+45%	5.0	35min	89.2	0.189
9	A9	0.55+30%	-	5h 40min	102.4	0.178

T.A.:temperatura ambiente; MeOH: metanol. La mezcla de reacción fue diluida con CH₂Cl₂ en todos los casos. El porcentaje en la columna de concentración de monómero indica el exceso en mol de ninhidrina con respecto al DPC

Se puede observar en la tabla que los tiempos de reacción son más largos con excesos menores. Para el caso de A1, la reacción fue estequiométrica, y a pesar de tener el tiempo de reacción mayor, su viscosidad fue muy baja. Algo similar se observa en el polímero A9. Hubo una considerable disminución de los tiempos de reacción en presencia de pentóxido de fósforo (entradas 6-8), sin embargo, no hubo un aumento en las viscosidades de los polímeros en los que se usó. A pesar de que se usó metanol a una temperatura cercana a la ambiente, se obtuvieron altos rendimientos. Los valores de viscosidad son variables, especialmente altos en las entradas 5 y 6, aunque no fue posible reproducirlos. El color de los productos iba de anaranjado claro a amarillo.

Se seleccionaron los polímeros que serían caracterizados a mayor profundidad con base en su valor de viscosidad. Los polímeros con viscosidades

mayores se sometieron a un análisis espectroscópico para revelar su estructura. Se presentan a continuación los espectros de RMN e IR del polímero A4.

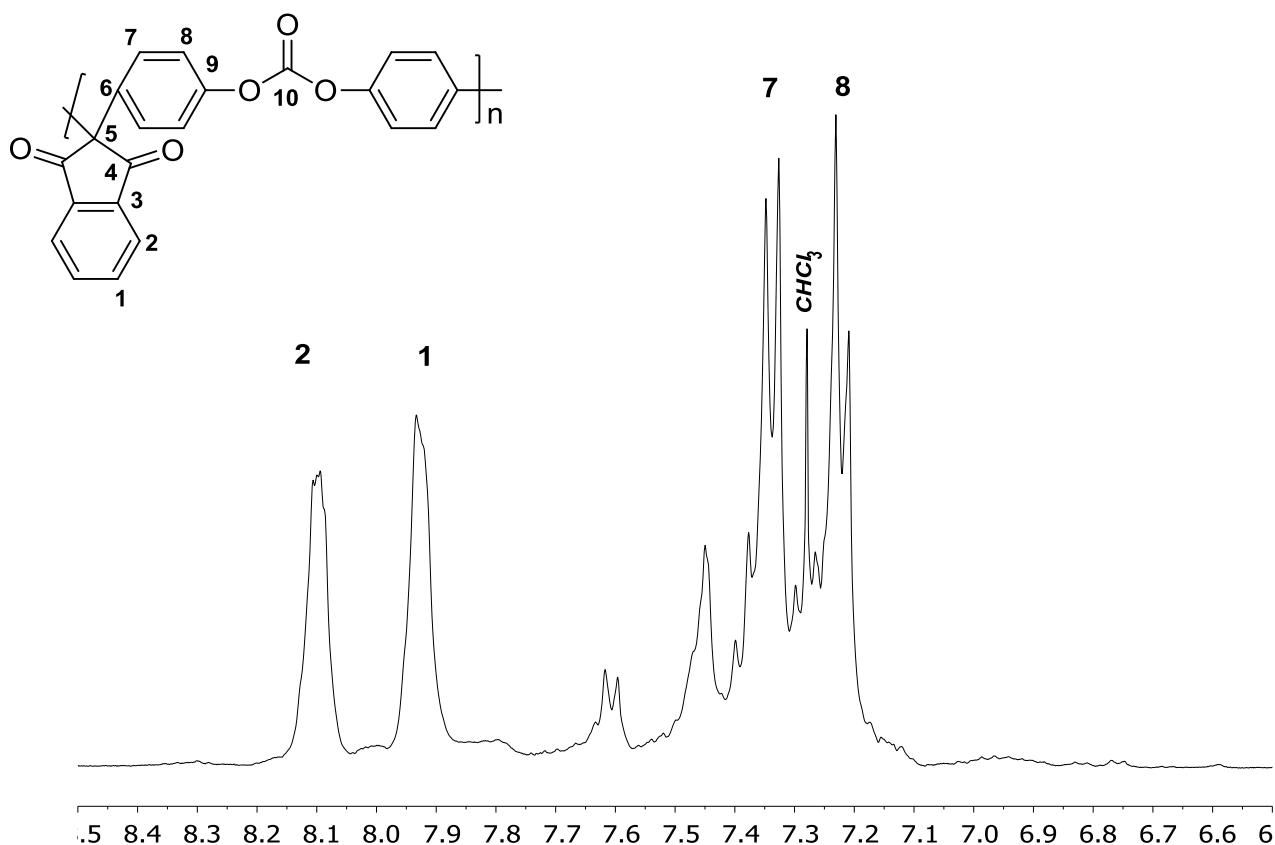


Figura 5.2. Espectro de RMN de ^1H del polímero A4

Debido a la estructura del producto, en el espectro de ^1H solo se espera la aparición de protones aromáticos entre 7 y 8.5 ppm. Los hidrógenos marcados como 1 y 2 de la ninhidrina se pueden apreciar con facilidad. Los dos dobletes de los protones 7 y 8 del DPC son bastante nítidos en la parte superior de las señales, sin embargo hay un número considerable de impurezas que ensanchan la parte baja. En 7.2 ppm se puede ver el cloroformo residual usado como disolvente.

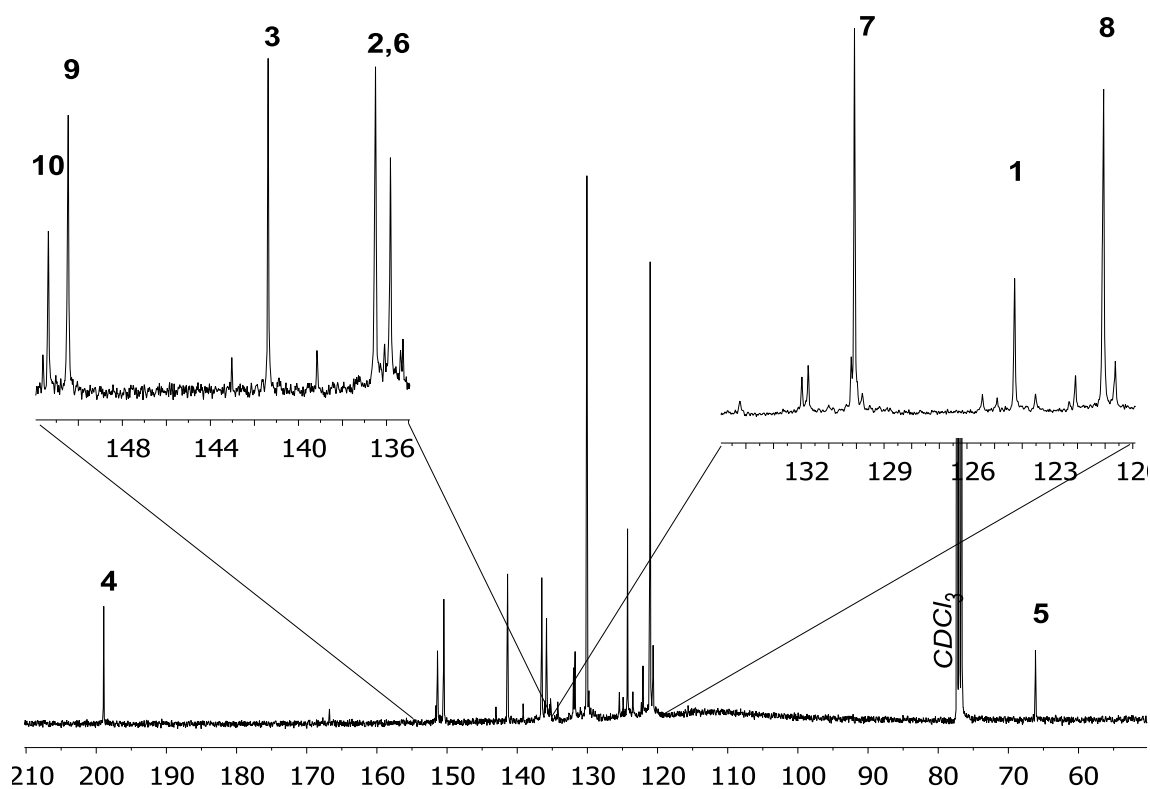


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del polímero A4

En el espectro de ^{13}C Se observan más señales de las esperadas para el compuesto, principalmente de 145 a 120 ppm, en la zona de aromáticos. La mayoría de estas señales es de muy baja intensidad, llegándose algunas a confundir con la línea base. A pesar de ello, las señales de los 10 tipos de carbono del producto corresponden a las de mayor intensidad y es posible asignarlas. Las señales más cortas 4, 5 y 10 corresponden a los carbonos cuaternarios.

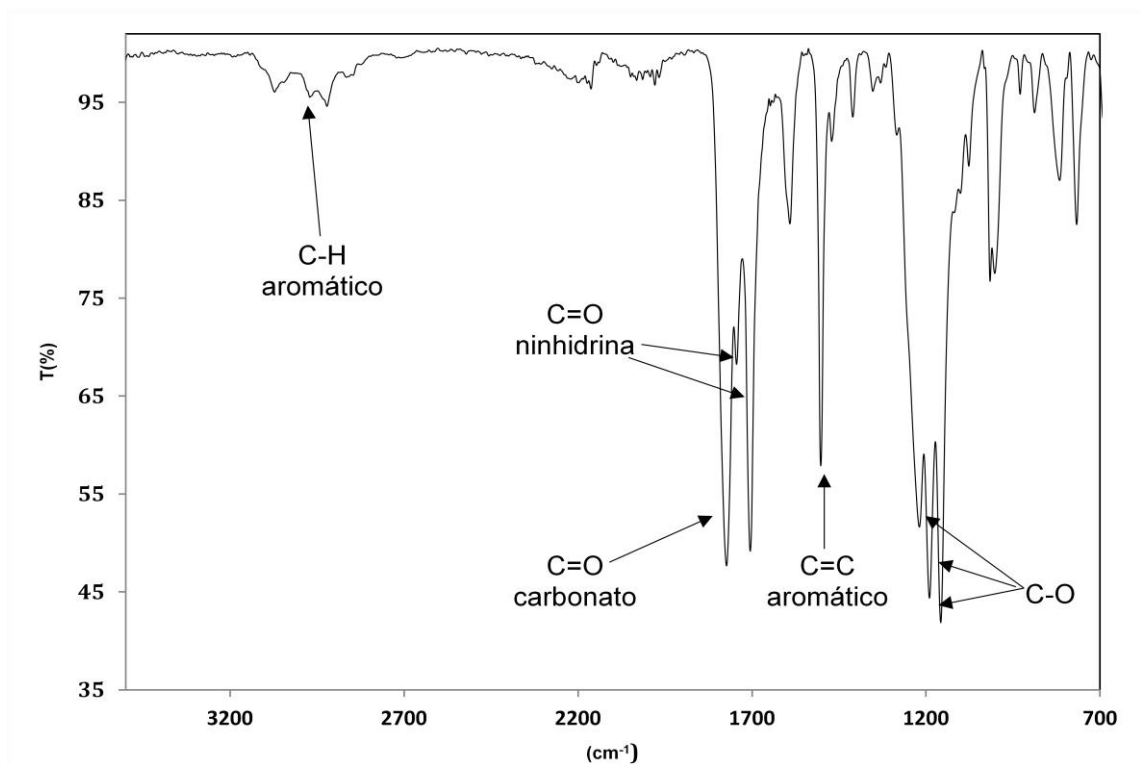


Figura 5.4. Espectro de IR de del polímero A4

En el espectro de infrarrojo se presentan las bandas características de los compuestos aromáticos, por ejemplo los estiramientos C-C entre 1500 y 1600 cm^{-1} , así como las vibraciones de C-H de dobles enlaces a 3000 cm^{-1} . Sobresalen las bandas de carbonilos entre 1700 y 1740 cm^{-1} , en las cuales aparecen tres picos, uno del carbonato y dos de la ninhidrina. También se observan las vibraciones C-O del carbonato entre 1200 y 1150 cm^{-1} .

La gran cantidad de señales que no corresponden a la estructura esperada en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , principalmente en la región de aromáticos, permite sugerir la presencia de reacciones secundarias que ocurren en el medio de reacción.

Dadas las condiciones ácidas y el tipo de enlace del carbonato, es posible que ocurran las siguientes reacciones: sustitución *orto* en el anillo aromático del DPC, rearreglo de Fries en los enlaces tipo éster del carbonato, isomerización de la ninhidrina disustituída e hidrólisis del producto.

5.2.1. Sustituciones *orto*

Una de las principales limitaciones de las reacciones de tipo Friedel-Crafts es la obtención de mezclas de productos *orto* y *para*-sustituídos cuando en el anillo aromático se tiene un sustituyente activante. Modificando dicho sustituyente se puede favorecer uno de los dos productos.

Se ha observado en otras polihidroalquilaciones que la reacción es *para*-selectiva; sin embargo, las sustituciones en la posición *orto* no pueden descartarse debido al carácter altamente reactivo de la ninhidrina en el medio superácido. La reacción en sitios diferentes a la posición *para* del compuesto aromático lleva a un polímero no lineal

Un análisis de la región de aromáticos en el espectro de ^{13}C (figura 5.7) revela 14 señales que no corresponden al compuesto final, seis de las cuales son de una intensidad considerable, precisamente a 143.03, 139.16, 131.98, 131.75, 130.19 y 120.63 ppm. El origen de dichas señales puede explicarse si se consideran sustituciones *orto* en el anillo aromático del DPC, factibles debido a la alta reactividad de la ninhidrina.

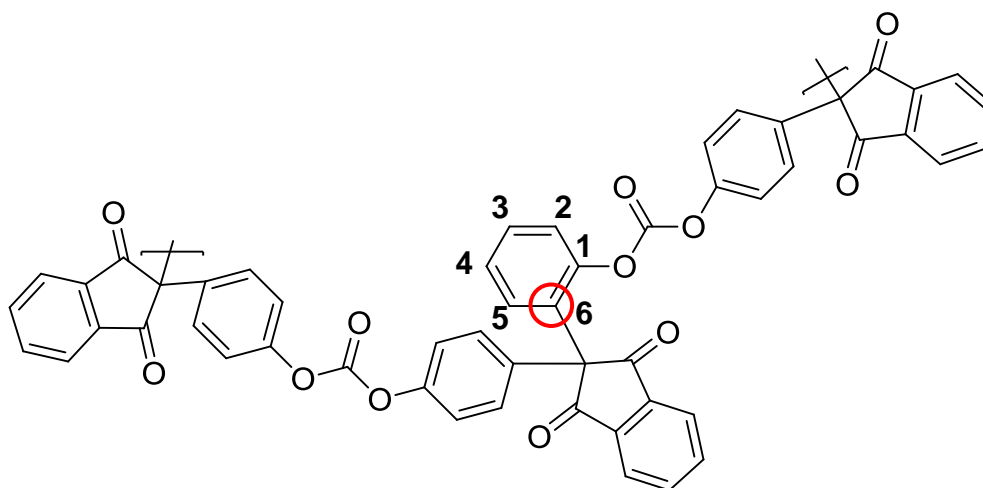


Figura 5.5. Posible estructura de sustitución *orto* de la ninhidrina en la cadena polimérica

5.2.2. Rearreglo de Fries

El rearreglo de Fries es una ruta sintética para obtener acilfenoles a partir de ésteres aromáticos, en presencia de ácidos de Bronsted o de Lewis [50].

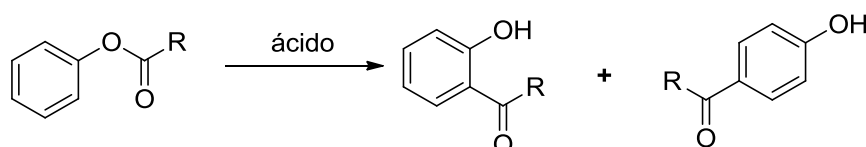


Figura 5.6. Esquema general del rearreglo de Fries

La reacción es *orto*, *para*-selectiva porque el mecanismo involucra un catión acilo, el cual puede reaccionar en dichas posiciones en el anillo aromático. Ya que la posición *para* ya se encuentra ocupada por ninhidrina y la subsecuente cadena polimérica, se espera solamente que el rearreglo ocurra en la posición *orto*.

Debido a que el grupo carbonato posee dos enlaces tipo éster el polímero puede presentar dos productos de rearreglo, un hidroxifeniléster, propenso a reaccionar con el metanol del medio para formar un metoxifeniléster, (favorecido por el gran exceso del alcohol), y una dihidroxidifenilcetona, la cual puede ciclarse en el medio ácido.

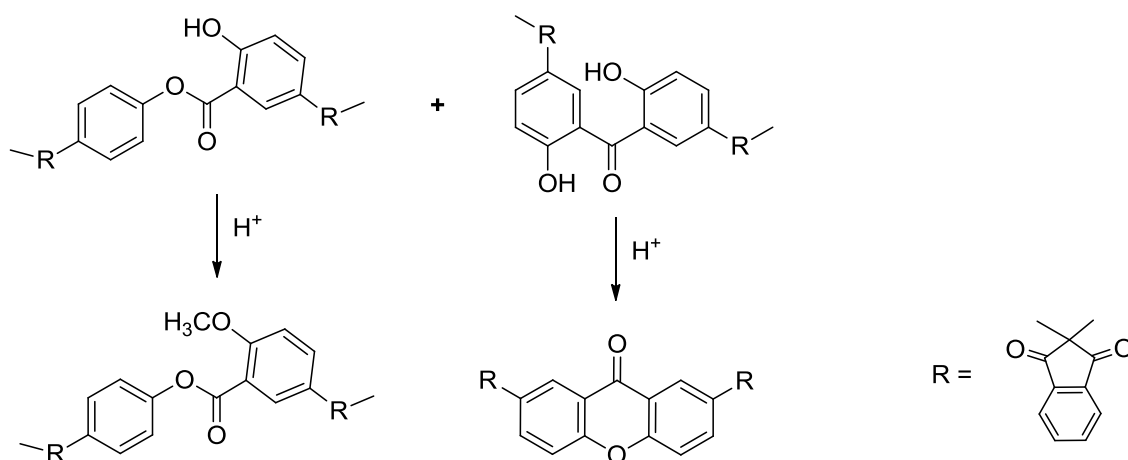


Figura 5.7. Posibles productos del rearreglo de Fries en el polímero

A pesar de que el rearreglo de Fries es factible por las condiciones del medio, la evidencia espectroscópica no lo respalda. Para el caso del hidroxifeniléster, en el espectro de IR no se ven las señales características de los grupos hidroxilo y el protón del grupo hidroxilo, esperado aproximadamente a 5.3 ppm tampoco aparece. Para el metoxifeniléster las señales que se esperarían observar del grupo OCH₃ (aproximadamente en 3.8 y 55.8 ppm para ¹H y ¹³C, respectivamente) no se observan. Además, las señales correspondientes a los carbonos de la cetona y el éter en el producto ciclado no se aprecian en el espectro de ¹³C (teóricamente a 175 y 153 ppm). A pesar de esto, tampoco se puede descartar del todo; y los productos del rearreglo (si los hay) se tomarán simplemente como impurezas menores.

5.2.3. Isomerización de la ninhidrina

Trabajos relativos a la reactividad de la ninhidrina en medio superácido [51,39] sugieren la isomerización del producto diarilado en dicho medio, para dar lugar a 3-(diarilmetileno)isobenzofuranonas.

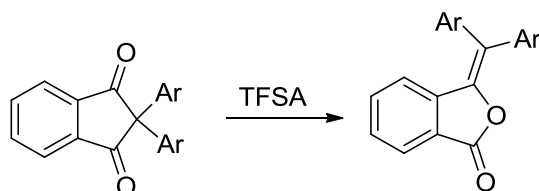


Figura 5.8. Isomerización del producto diarilado a una 3-(diarilmetileno)isobenzofuranona (Ar= DPC)

Sin embargo, en el espectro de ¹³C mostrado con anterioridad no se observan las señales del alqueno esperadas, alrededor de 110 ppm. Por otro lado, de haberse dado una isomerización, en el espectro de IR otra banda de absorción debería de apreciarse en aproximadamente $1765 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$; además de una banda correspondiente al alqueno en $1680\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, en la zona de carbonilos solo se observan las tres bandas esperadas, correspondientes al carbonato y a una lactona de cinco miembros.

Por lo tanto, se descarta la isomerización del producto.

Lo anterior puede deberse al corto tiempo de reacción (43 minutos), que no permitió llevar a cabo la isomerización ; comparado con la síntesis de isobenzofuranonas reportado por Klumpp, donde la ninhidrina y el compuesto aromático reaccionaron en ácido tríflico por 8 horas, a 25 °C [39].

5.2.4. Hidrólisis del producto.

El grupo carbonato del polímero puede ser tratado como un éster. Dicho grupo es propenso a sufrir hidrólisis o transesterificación en medio ácido. La transesterificación es el intercambio del grupo alcóxido de un éster por otro alcohol y para que sea exitosa se requiere un gran exceso de este último [52]. Por lo tanto, detener la reacción era un paso crítico.

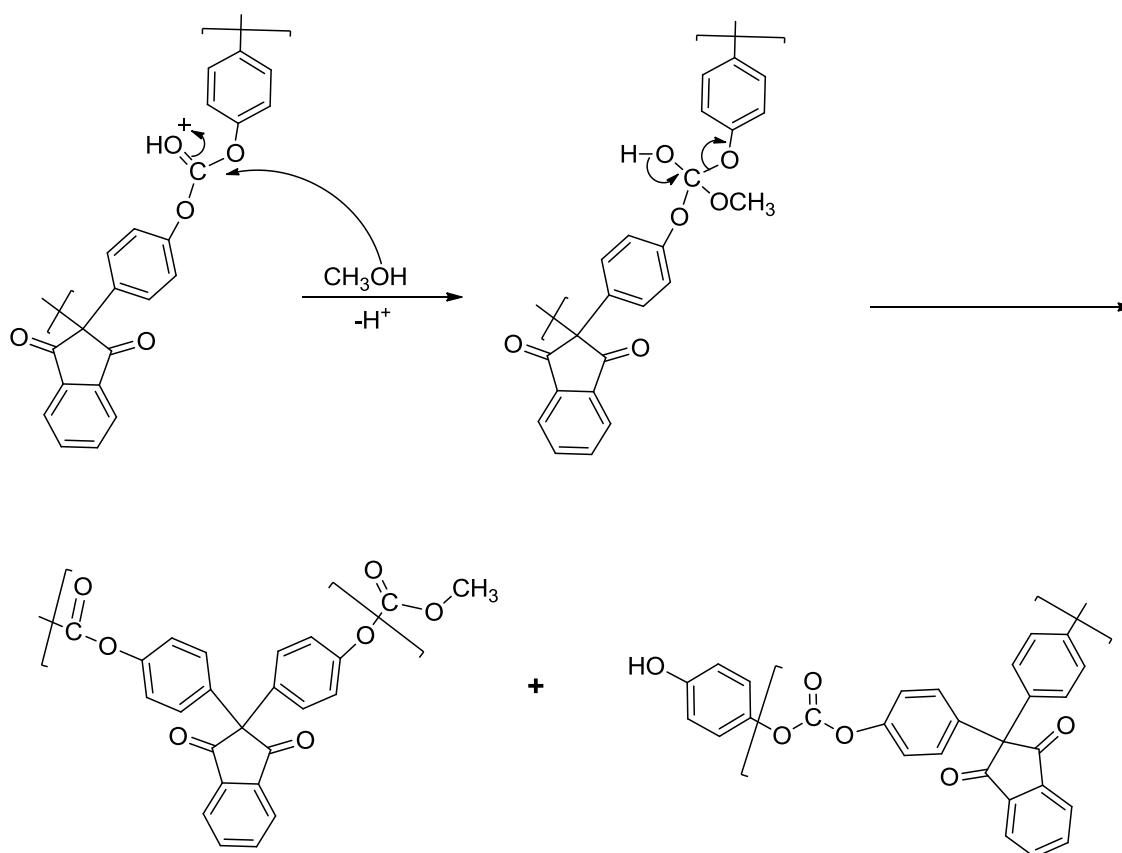


Figura 5.9. Posible mecanismo de transesterificación con metanol, en medio ácido. El mecanismo de hidrólisis es similar, solo que el nucleófilo es agua.

Como se puede observar en la figura 5.9, una sola escisión reduce dramáticamente el peso molecular del producto, lo cual es catastrófico en síntesis de polímeros, donde se busca siempre obtener los pesos moleculares más altos.

Debido a la diferencia mínima en ppm entre señales residuales en ambos espectros de RMN, no se puede afirmar rotundamente la validez de los modelos propuestos. La discusión anterior propone una explicación a la presencia de los picos residuales más significativos.

5.3. Síntesis de polímeros del Bloque B

Debido a las irregularidades estructurales que se encontraron en los espectros del bloque A, la estrategia a seguir fue reducir la reactividad del sistema disminuyendo la temperatura de reacción. La siguiente serie de polímeros se sintetizó sumergiendo el matraz en un baño de hielo, a una temperatura constante de 3 °C, para así evitar las posibles reacciones secundarias anteriormente descritas.

En estos polímeros la concentración se disminuyó a 0.5 mol/L y los excesos variaron de 45% a 15%. En todos ellos se introdujo pentóxido de fósforo para promover la formación de producto. Para disminuir la viscosidad de la mezcla de reacción se usaron mezclas de ácidos fuertes como TFA y DCAA con CH_2Cl_2 . Al terminar la reacción en metanol a temperatura ambiente se presentaba una fibra, indicio de alto peso molecular; la cual se quebraba al contacto con el metanol y la agitación, dejando pequeños filamentos. Esta observación sugería la presencia de algún tipo de hidrólisis.

Una síntesis típica comienza pesando el pentóxido de fósforo dentro del matraz (el P_2O_5 reacciona muy rápidamente con la humedad, por lo tanto su exposición al ambiente debe limitarse al máximo). Posteriormente, en un baño de hielo, se añade el TFSA. Después se agrega el DPC y al final la ninhidrina.

Los productos tenían la apariencia de fibras cortas o polvos; así como de películas frágiles y eran de un color amarillo claro. El producto era lavado con un reflujo de metanol. La baja concentración de residuos ácidos suprimió en riesgo de algún tipo de hidrólisis. Para finalizar el proceso de purificación, los polímeros se disolvieron en cloroformo y se precipitaron de nueva cuenta en metanol.

Tabla 5.2. Polímeros del bloque B

	Clave	[Monómero] (mol/L)	% m/m P ₂ O ₅	Diluido con	Tiempo	Rendimiento (%)	η_{inh} (dL/g)
1	B1	0.50+45%	4.1	TFA	46 min	GEL	GEL
2	B2	0.55+45%	5.3	TFA	50 min	87.1	0.236
3	B3	0.50+45%	6.2	DCAA	35 min	99.5	0.066
4	B4	0.50+45%	4.0	DCAA	46 min	95.0	0.399
5	B5	0.50+35%	2.2	DCAA	36 min	76.0	0.234
6	B6	0.50+25%	2.8	DCAA	44 min	90.6	0.040
7	B7	0.50+15%	3.1	DCAA	4h 28 min	93.8	0.285
8	B8	0.50+25%	-	DCAA	47 min	99.2	0.203
9	B9	0.50+25%	-	DCAA	52 min	91.9	0.207

TFA: ácido trifluoro acético; DCAA: ácido dicloroacético. Todas las reacciones fueron terminadas en metanol a temperatura ambiente.

Se puede observar que conforme disminuye el desbalance estequiométrico, el tiempo de reacción aumenta. El cambio de TFA a DCAA se debe a que en éste último se observó una mejor incorporación del polímero al medio de reacción

Los rendimientos obtenidos son altos, salvo para los polímeros B1 y B5 (entradas 1 y 5), ya que una fracción del producto se entrecruzó. Su rendimiento corresponde a la parte soluble. Los valores de viscosidad tan variables en experimentos con condiciones similares (por ejemplo, entradas 3 y 4) sugieren algún proceso de hidrólisis. Por otro lado, se puede observar que el aumento en la viscosidad de los polímeros en los que se usó pentóxido de fósforo no fue significativo, y que se tienen valores relativamente altos de viscosidad en otros productos donde no se usó (entradas 8 y 9). Por tanto se prescindió de P₂O₅ en los experimentos subsecuentes.

Se realizó el análisis espectroscópico del polímero B2. Los resultados se muestran a continuación.

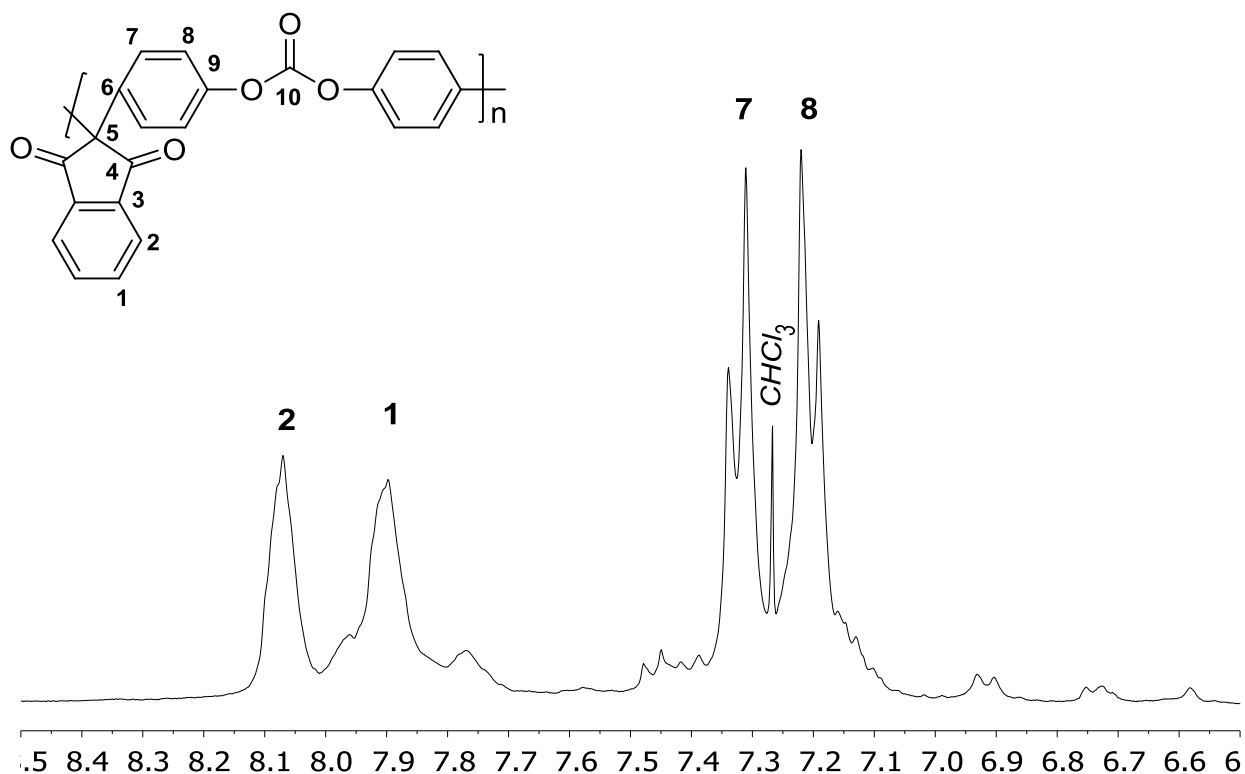


Figura 5.10. Espectro de RMN de ^1H del polímero B2

En comparación con el espectro ^1H del polímero A4 (figura 5.2), en B2 las señales correspondientes a los cuatro protones esperados en el producto son mucho más nítidas, sobre todo los dos dobletes pertenecientes al DPC (señales 7 y 8). Los protones de la ninhidrina (1 y 2) se pueden apreciar como dos picos anchos entre 8.1 y 7.85 ppm. En la región entre 7.4 y 7.8 ppm se puede observar una disminución significativa de impurezas. Aunque aún se observan algunas señales de menor intensidad, se tiene un producto más regular.

En el espectro de ^{13}C de la figura 5.11 se observa una disminución considerable de picos indeseables, y a pesar del ruido significativo en la línea base, las 10 señales esperadas se pueden apreciar con facilidad. La única señal que no corresponde al producto es la 127.87 ppm.

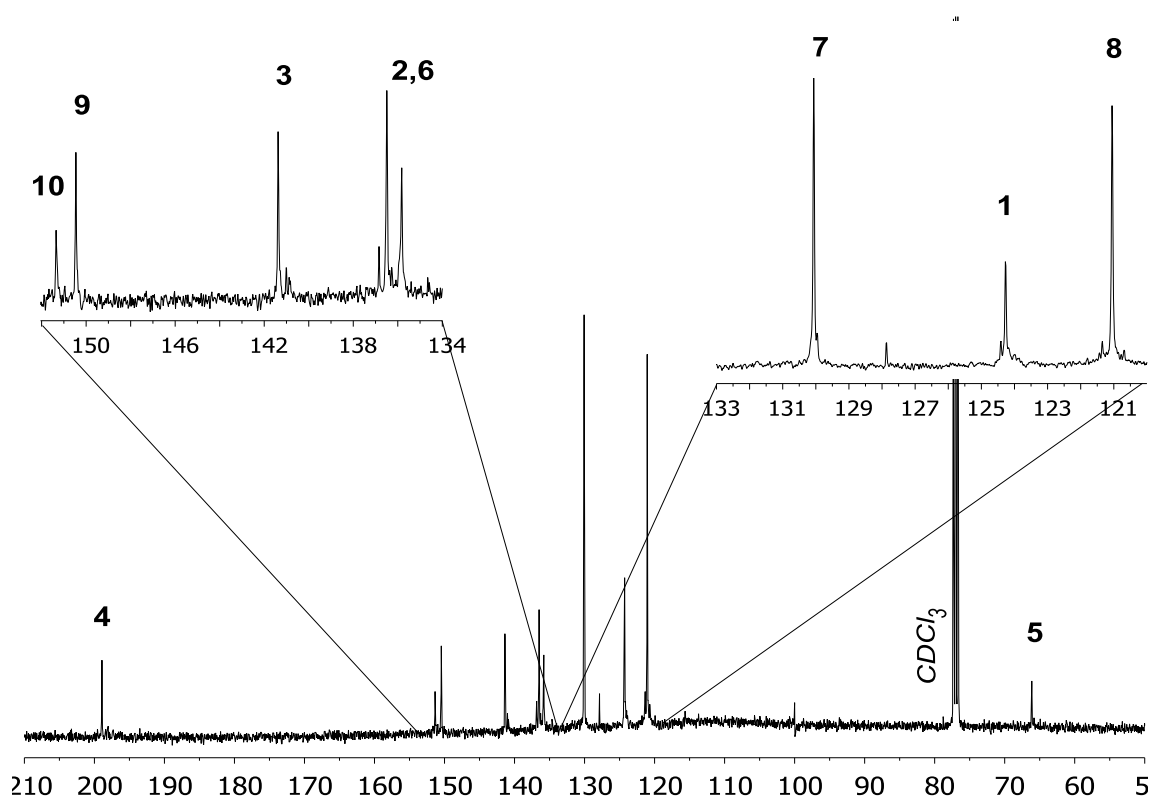


Figura 5.11. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del polímero B2

En la figura 5.12 se puede observar que la pequeña banda de 3000 cm^{-1} en el espectro de IR es más estrecha que la del polímero A4 (figura 5.4), lo cual indica una estructura más pura en los aromáticos. El resto del espectro muestra las mismas bandas a números de onda similares, por lo tanto la única diferencia entre estos dos polímeros es el arreglo espacial de la cadena polimérica, y no los grupos funcionales en ella.

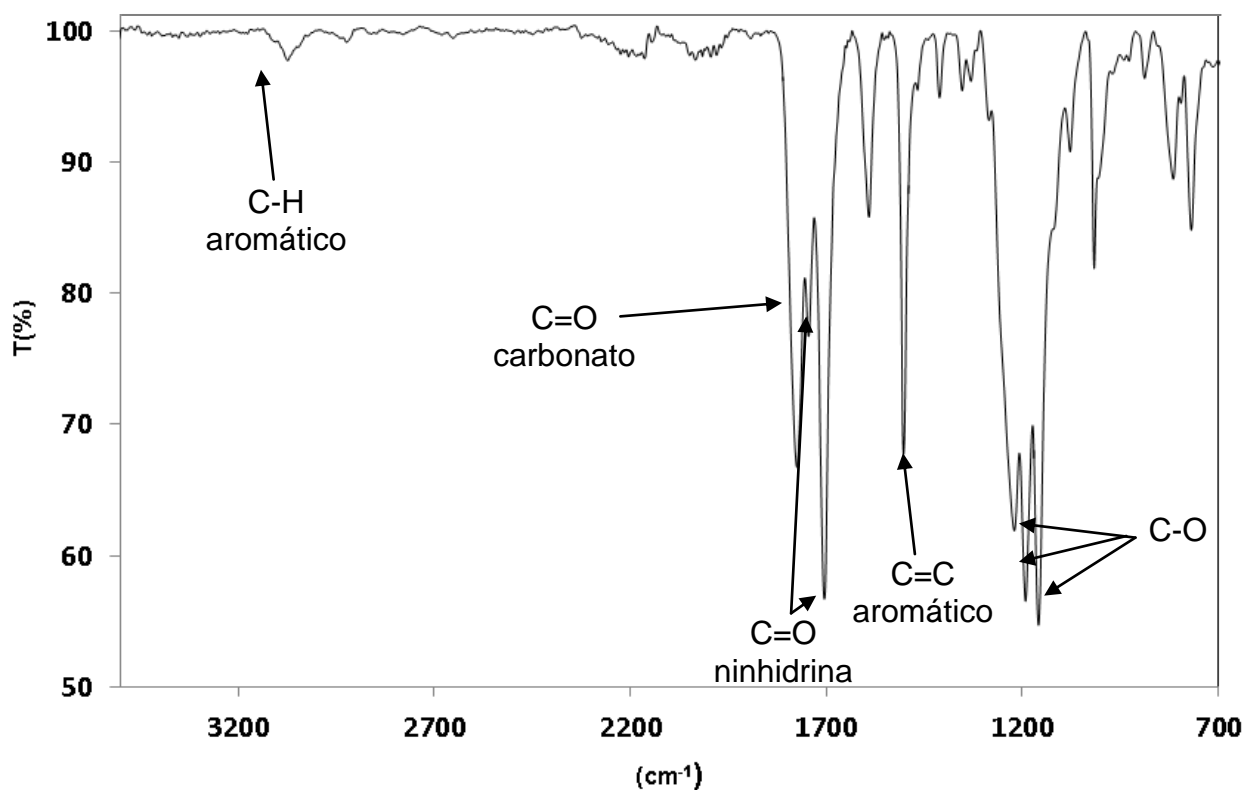


Figura 5.12. Espectro IR del polímero B2

La significativa disminución de picos indeseables en los espectros de ^1H y ^{13}C indica una disminución de reacciones laterales, consecuencia de una mayor regioselectividad de la reacción a temperaturas más bajas. A pesar de esto, los tiempos de reacción fueron mayores. La disminución de la velocidad de reacción también se vio reflejada en polímeros de menor peso molecular, los cuales fueron fibras cortas o polvos, a pesar del uso de P_2O_5 como promotor de la reacción.

5.4. Síntesis de polímeros del bloque C

Una observación importante en la síntesis del bloque B es que había un aumento de temperatura al incorporar la ninhidrina a la mezcla de reacción; a pesar del baño de hielo. Por lo tanto, para disminuir un poco la reactividad de la ninhidrina, ésta se añadió en dos partes, dejando 15 segundos entre adiciones, al matraz Erlenmeyer que ya contenía DPC y TFSA, en baño de hielo.

La mayoría de los polímeros de esta serie se sintetizó con una concentración de 0.5 mol/L y exceso de 25%. No se utilizó pentóxido de fósforo. Después de 10 minutos el matraz era sumergido en un baño de hielo y agua, manteniendo temperaturas de 10-15 °C. Con esto se buscaba evitar reacciones laterales sin disminuir drásticamente la cinética de la polimerización.

Las condiciones de concentración, exceso y temperatura permitieron monitorear detenidamente la reacción, a pesar de los tiempos cortos (de 20 a 40 minutos). De este modo, las reacciones podían detenerse antes de que se llegara a una viscosidad muy grande y un eventual entrecruzamiento; por tanto la dilución del medio de reacción con mezclas de diclorometano con DCAA no fue necesaria.

Para restringir la hidrólisis del producto al terminar la reacción, se buscaron métodos para desechar los restos de TFSA, antes de detener la polimerización en metanol.

Tabla 5.3. Polímeros del bloque C

	Clave	[Monómero] (mol/L)	% m/m P ₂ O ₅	Diluido con	Tiempo	Rendimiento (%)	η_{inh} (dL/g)
1	C1	0.50+25%	-	--	20min	74.46	0.361
2	C2	0.50+25%	-	--	20min	93.11	0.368
3	C3	0.50+25%	-	--	37min	81.81	0.279
4	C4	0.50+25%	-	--	39min	81.42	0.335
5	C5	0.50+25%	-	--	19min	95.82	0.238
6	C6	0.50+25%	-	--	27 min	96.11	0.375
7	C7	0.50+25%	-	--	23 min	92.87	0.384

DCAA: ácido dicloroacético. Todas las reacciones fueron terminadas en metanol entre -5 y 0°C.

Se probó terminar en un recristalizador vacío, bajo un flujo de aire. Sin embargo, se presentaron pérdidas de producto debido a la corriente de aire, además del proceso altamente exotérmico que se presentaba al exponer el medio de reacción ácido al aire, lo cual es peligroso (entrada 1).

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción en un matraz conectado a una bomba de vacío. Al término de la reacción la bomba se activó, con el fin de facilitar la volatilización del catalizador bajo presión reducida, sin exponerlo al aire, para posteriormente verter dentro del matraz metanol frío y terminar la reacción; pero no se obtuvieron resultados favorables (entrada 5).

En el proceso de electrohilado, un polímero en solución se libera de su disolvente al atravesar una determinada longitud en forma de una delgada fibra, impulsada por un campo eléctrico. Basados en esta idea, las reacciones de las entradas 2 a 4 se terminaron tomando el matraz con el producto a una altura aproximada de medio metro, y dejando caer la mezcla de reacción en forma de fibra delgada en un vaso de precipitados con metanol a 0 °C. Con base en los resultados favorables, se probó terminar las polimerizaciones a alturas aún mayores.

Las reacciones C6 y C7 se terminaron dejando caer la mezcla de reacción en un recristalizador con metanol a 0 °C, desde una altura de aproximadamente 3 metros. De este modo, el ácido tríflico se volatiliza durante todo el trayecto hasta el alcohol, con un tiempo de exposición mínimo en el ambiente. Debido a la gran distancia que recorrió la mezcla de reacción desde el matraz cayeron solo gotas, provenientes de una fibra muy delgada y viscosa.

Al final quedaron unas pequeñas esferas de color crema, así como una película muy resistente en el fondo del matraz. A pesar de las pérdidas menores de producto que cayó fuera del metanol se tuvieron rendimientos superiores al 90%.

El polímero obtenido se lavó en un extractor con metanol frío. Finalmente, se llevó a cabo una reprecipitación de THF en metanol.

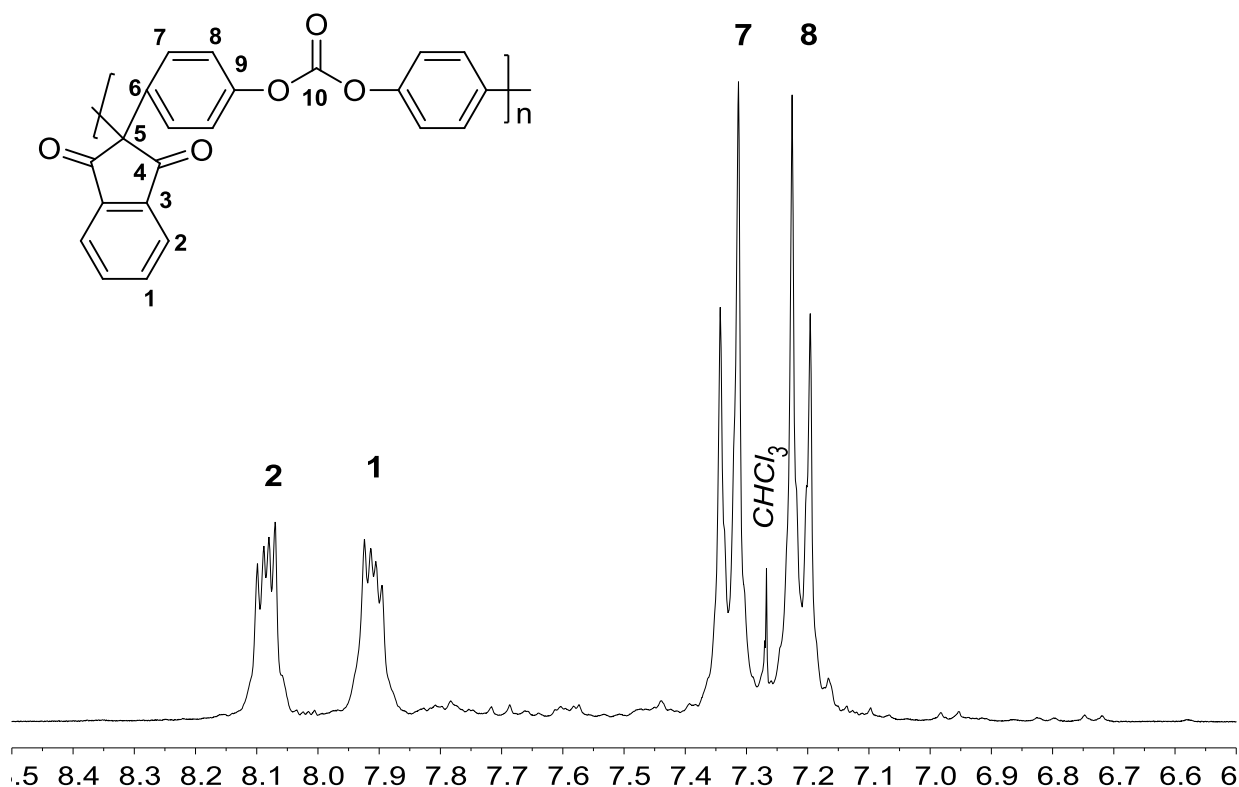


Figura 5.13. Espectro de RMN de ^1H del polímero C7

En el espectro de protón de la figura 5.12 se aprecian perfectamente las 4 señales esperadas para el compuesto; el sistema AB del anillo aromático de la ninhidrina señaladas con 2 y 1, y el patrón de sustitución *para* del sistema aromático del DPC (7 y 8), a diferencia de los espectros de A4 y B2, en los que se observa un conjunto de señales aglomeradas entre 7.5 y 7.1 ppm, indistinguibles entre sí, y que sugieren gran cantidad de impurezas.

La integración del espectro de C7 indica una relación 1:2 de las señales 2 y 1 con respecto a 7 y 8, lo cual confirma la estructura propuesta.

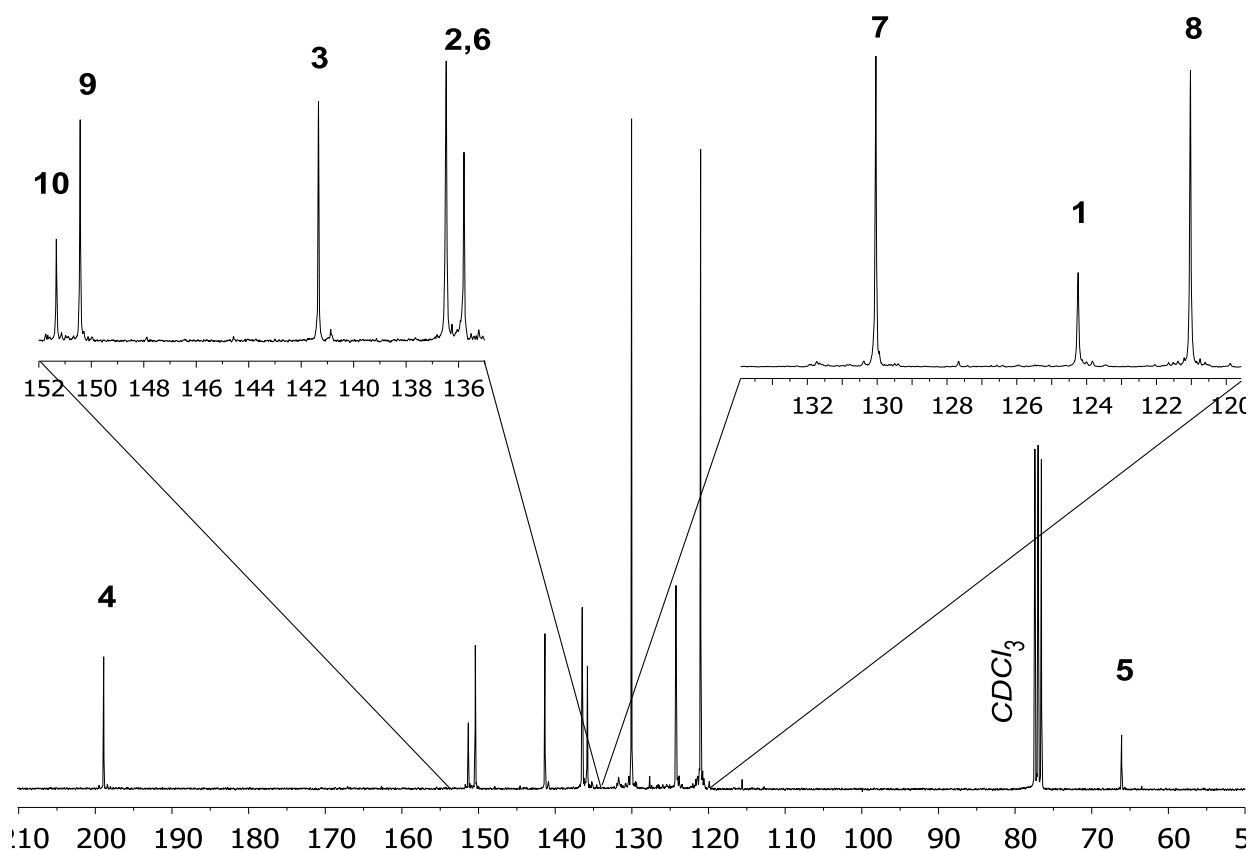


Figura 5.14. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del polímero C7

La regularidad del producto se hace evidente en el espectro de ^{13}C de la figura 5.13. En dicho espectro se muestran claramente los 10 tipos de carbonos presentes en el polímero. Por otro lado no se observa ruido o impurezas que sugieran una segunda estructura *orto* o de rearrreglo de Fries. Los picos esperados para el compuesto se encuentran bien definidos.

Además de la mayor calidad mostrada en ambos espectros de resonancia, el espectro de infrarrojo de la figura 5.15 luce idéntico que el del polímero B2, y muestra diferencias mínimas con el de A4 (principalmente a 3000 cm^{-1}). Esto confirma que la optimización de la síntesis modificó principalmente la regioselectividad de la reacción y la continuidad de la unidad repetitiva, ya que la identidad química de los polímeros no varió con las distintas condiciones de preparación.

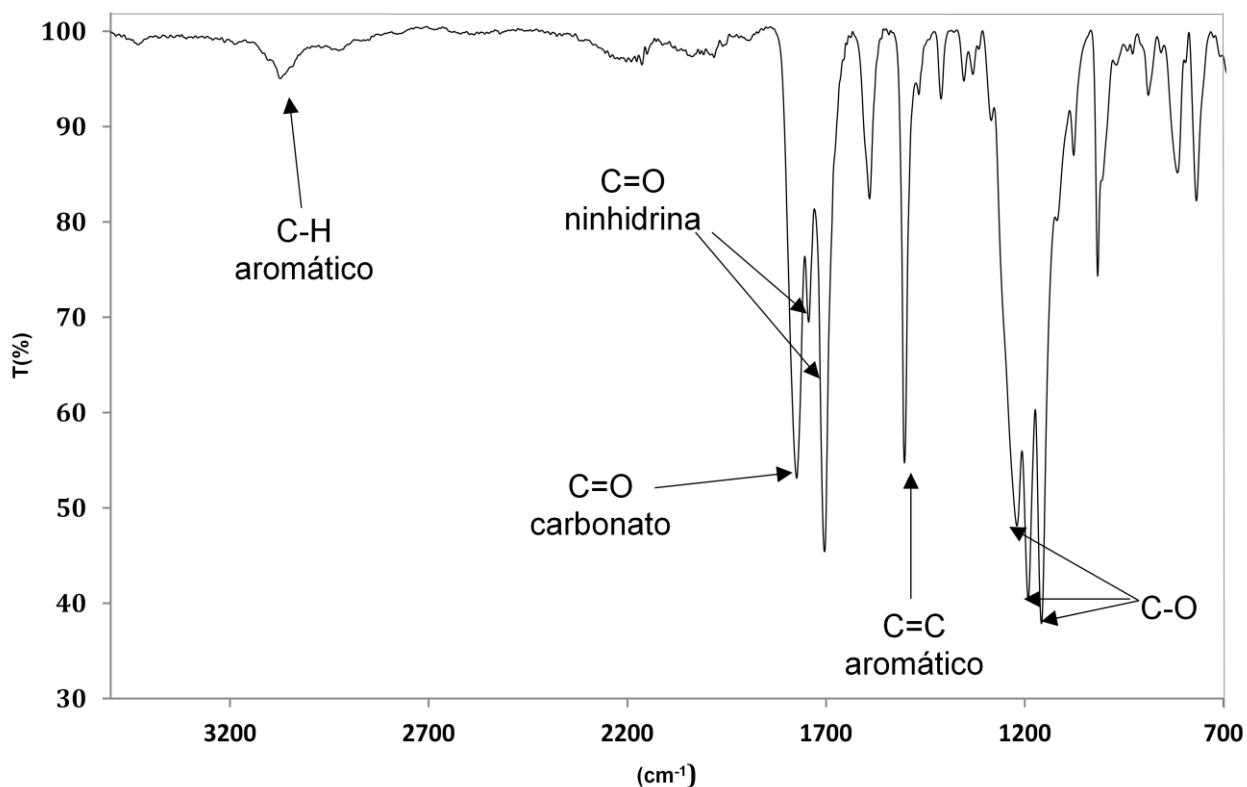


Figura 5.15. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C en CDCl_3 y de IR del polímero C7

5.5. Mecanismo de reacción.

Le reacción que se llevó a cabo fue de hidroxialquilación, la cual consiste en una condensación en catálisis ácida de compuestos aromáticos con aldehídos o cetonas:

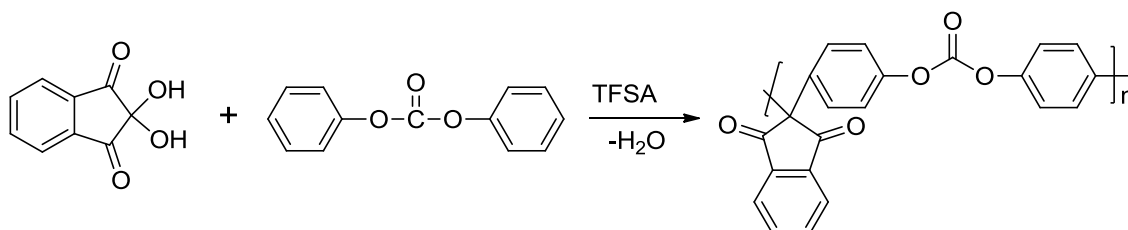


Figura 5.15. Reacción de polihidroxialquilación entre DPC y ninhidrina

El mecanismo propuesto se basa en estudios teóricos previos de ninhidrina en medio superácido [51].

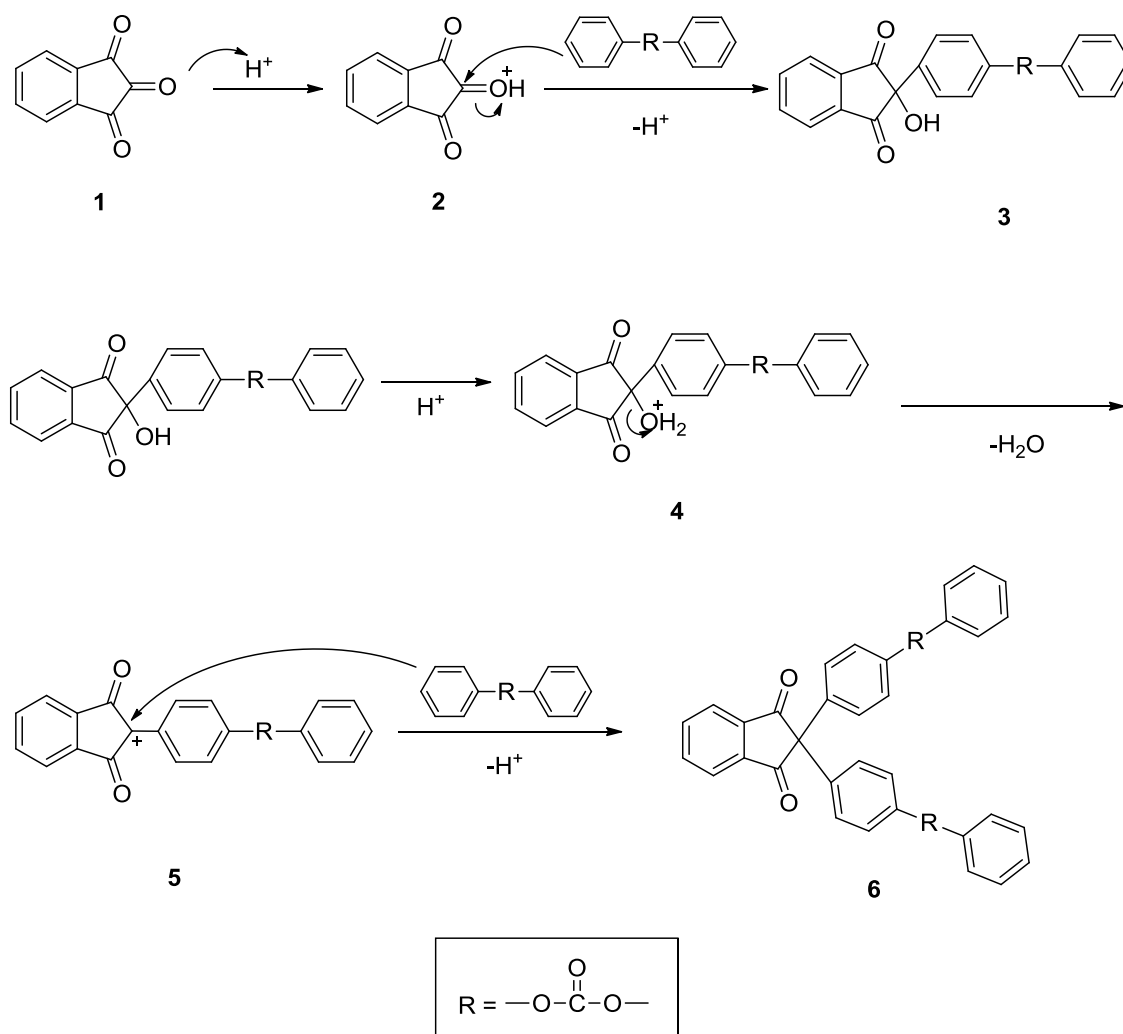


Figura 5.16. Mecanismo propuesto para la hidroxialquilación de 1,2,3-indanotrión con DPC.

La ninhidrina en presencia de ácido triflico se presenta en la forma de 1,2,3-indanotrión (**1**), la cual a su vez es protonada en el carbonilo **2** (**2**). La protonación de la 1,2,3-indanotrión ocurre más fácilmente en el carbonilo 1, sin embargo, debido a que es el carbonilo 2 el más reactivo en la formación del enlace σ entre la indanotrión y el DPC, solo se considera la protonación de dicho carbonilo en el mecanismo.

El DPC actúa como nucleófilo y ataca a **2**, cuyo carbonilo ha sido activado por el medio ácido, dando lugar a un alcohol (**3**). La protonación del alcohol (**4**), favorecida por el medio ácido, lleva a la pérdida de una molécula de agua, formando un carbocatión estabilizado por resonancia en el carbono 2 (**5**).

Una segunda molécula de DPC reacciona con dicho carbocatión. Como resultado se obtiene un compuesto diarilado *para*-sustituido (**6**). Reacciones subsecuentes como las descritas anteriormente dan lugar a un polímero lineal.

A pesar de trabajar con ácido triflico, el fenómeno de diprotonación descrito por Olah en otros sistemas superácidos no se observa [53]; debido principalmente a la baja basicidad de los carbonilos de la 1,2,3-indanotriona. Por lo tanto, el mecanismo de reacción involucra solo especies monoprotonadas.

Otros trabajos [51, 39] sugieren la posterior isomerización de **5** en el medio superácido, para dar lugar a 3-(diarilmétalen)isobenzofuranonas (**6**).

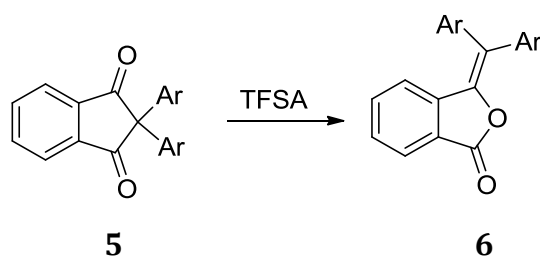


Figura 5.16. Isomerización del producto **5** a **6**, una (diarilmétalen)isobenzofuranona ($Ar = DPC$)

A pesar de ello, la evidencia espectroscópica proporcionada en secciones anteriores no respalda la isomerización, debido principalmente a las condiciones suaves de reacción (Sección 5.2.3).

5.6. Propiedades de los polímeros

5.6.1. Solubilidad

Una vez sintetizados los polímeros se hicieron pruebas cualitativas de solubilidad en distintos disolventes orgánicos. En la tabla siguiente se muestran los disolventes usados.

Tabla 5.4. Solubilidad de los polímeros en disolventes orgánicos comunes

Disolvente	
CH ₂ Cl ₂	+
CHCl ₃	+
Dicloroetano	+
TCE	+
DMFA	+
NMP	+
DMAA	+
DMSO	+
Dioxano	+
THF	+
Acetona	±
Tolueno	±

Clave: (+) soluble; (-) insoluble; (±) se hincha; TCE: tetracloroetano; DMFA: dimetilformamida; NMP: N-metilpirrolidona; DMAA: dimetilacetamida; DMSO: dimetilsulfóxido; THF: tetracloroetano

Todos los polímeros obtenidos, sin importar el método de síntesis, presentaron la misma solubilidad en los disolventes mencionados. Se puede observar que tienen una excelente solubilidad en la mayoría de los disolventes utilizados, salvo en acetona y tolueno, en los cuales el polímero se hincha y no se

disuelve aunque se someta a calentamiento. El tiempo que le toma al polímero solubilizarse es muy corto, del orden de minutos.

La alta solubilidad ofrece una alta versatilidad de procesamiento, caracterización o posterior modificación con respecto a los polímeros insolubles.

5.6.2. Propiedades térmicas

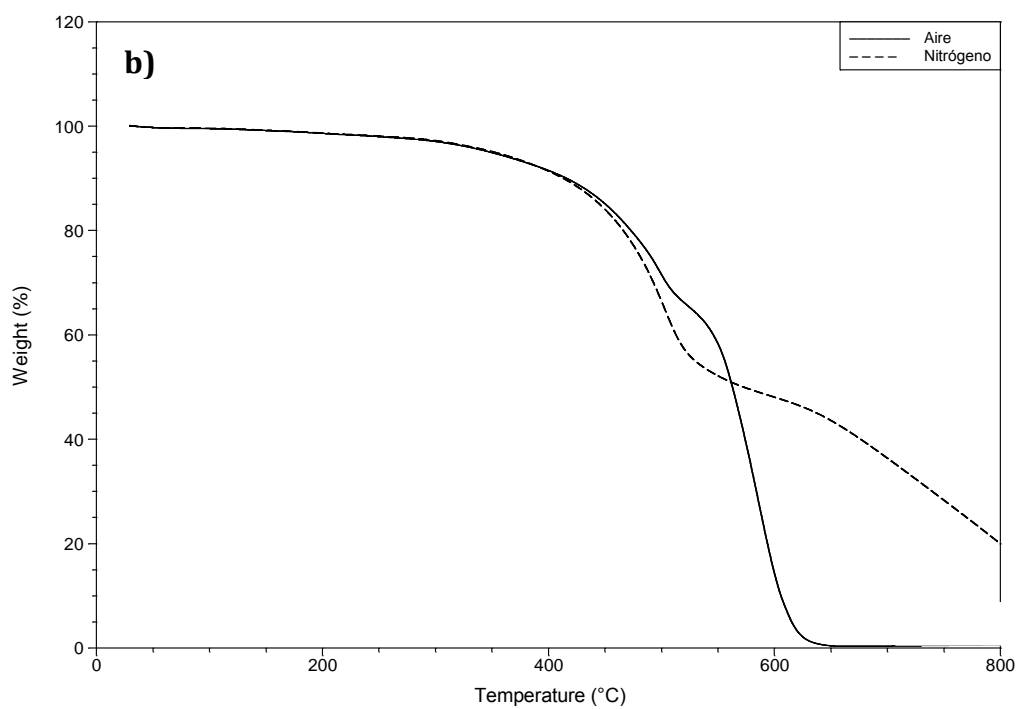
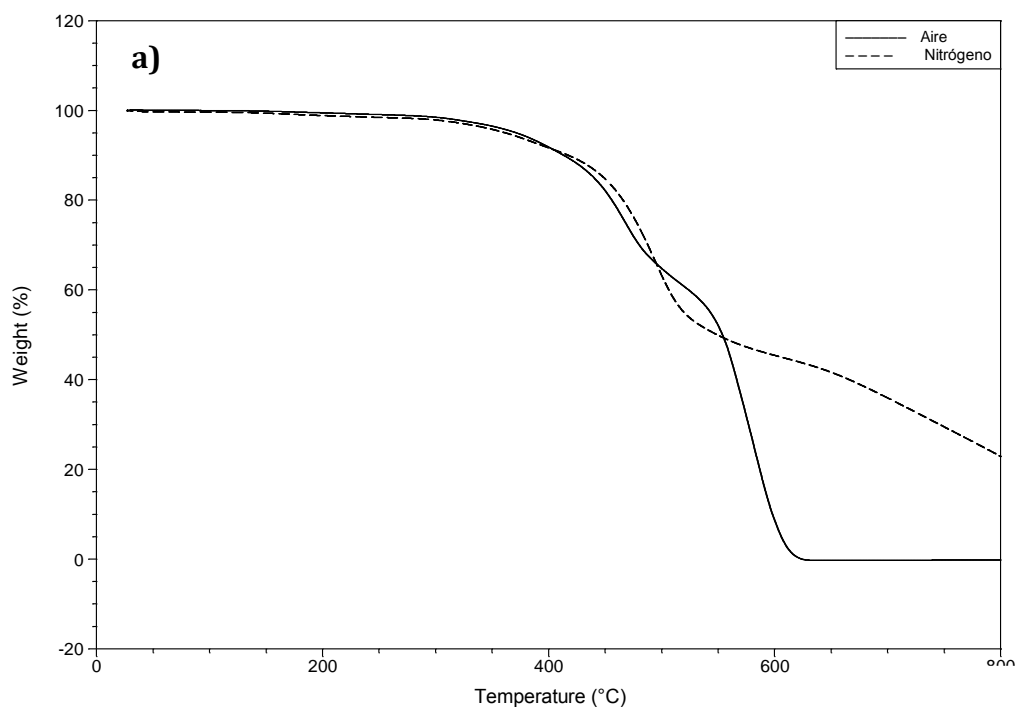
Las propiedades térmicas estudiadas fueron descomposición en atmósferas de aire y nitrógeno, mediante TGA, de temperatura ambiente a 800 °C; así como la temperatura de transición vítrea, mediante DSC.

Tabla 5.5. Resultados de análisis térmico

Entrada	Clave	Temperatura de descomposición (°C)				T _g (°C)
		Aire		Nitrógeno		
		5%	10%	5%	10%	
1	A4	371.5	413.2	361.5	417.1	234
2	B2	397.1	437.7	396.3	445.7	218
3	C7	350.9	386.2	357.9	408.6	236

En la tabla 5.5 se enlistan las propiedades térmicas estudiadas de un polímero representativo de cada bloque. A pesar de haber variado los métodos de síntesis las temperaturas de descomposición y de transición vítrea no variaron significativamente,

En la figura 5.17 se muestran los termogramas del TGA, y se puede observar que los polímeros son estables hasta 400 °C, por encima de esta temperatura comienza a haber pérdidas de masa.



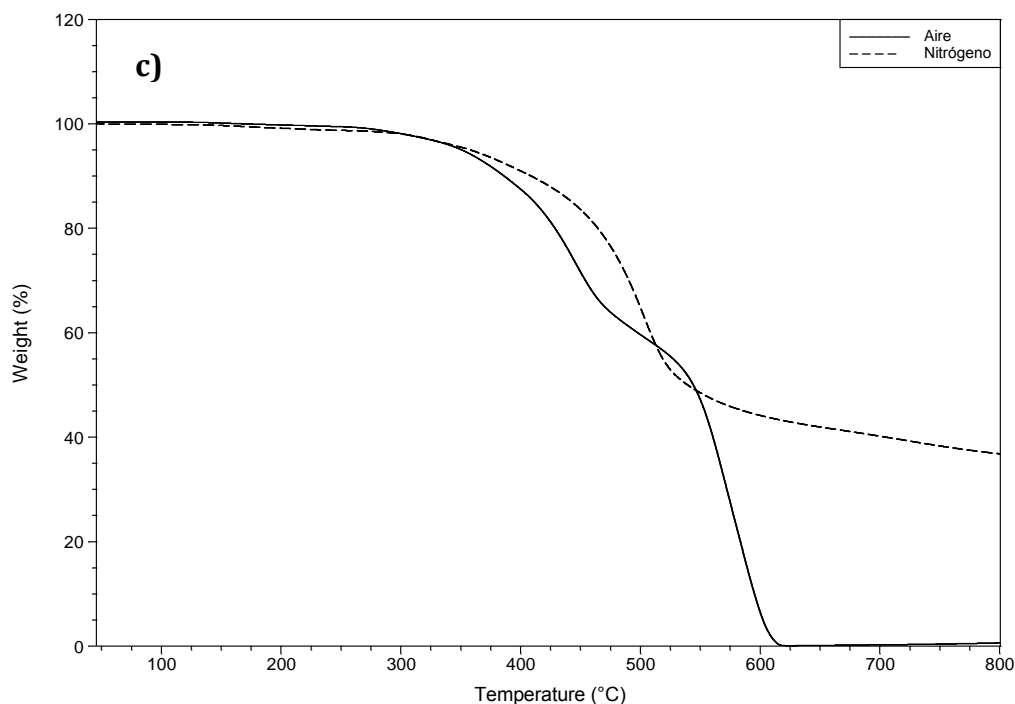


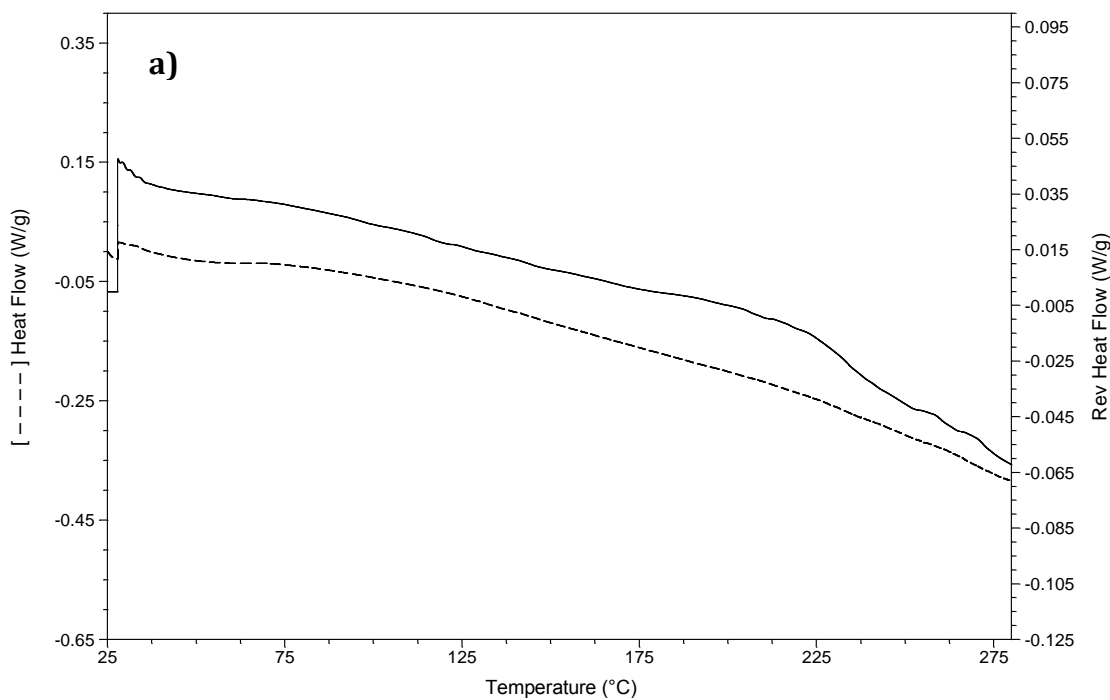
Figura 5.17. Termogramas en atmósfera de aire y nitrógeno de los polímeros A4 (a), B2 (c) y C7 (e)

En todos los termogramas de la figura 5.18 se puede observar que la descomposición comienza ligeramente antes en la atmósfera de aire. En dicha atmósfera también es evidente un pico de ganancia de peso por encima de 500 °C. Estos dos fenómenos se pueden explicar por la presencia de oxígeno en la atmósfera de aire, el cual oxida al polímero y comienza a degradarlo a temperaturas más bajas que en nitrógeno puro. En la oxidación se añaden átomos de oxígeno en la cadena polimérica, lo cual produce el aumento de peso (% weight). En suma, todos los polímeros se descomponen a temperaturas superiores al BPA-PC, cuya degradación comienza por encima de los 300 °C [54].

La T_g es una transición de segundo orden y es muy poco energética, por lo tanto no se podía apreciar fácilmente en un termograma de un DSC convencional.

Se aplicó entonces la técnica de DSC modulado (MDSC), con el cual se obtiene la señal de flujo de calor reversible y de este modo se aprecia mejor la T_g .

En la figura 5.18 se muestran los termogramas de los polímeros A4 (a), A6 (b), B2 (c), C6 (d) y C7 (e). Se tienen las curvas de flujo de calor (línea punteada, DSC) y flujo de calor reversible (línea sólida, MDSC). Los termogramas del DSC y el MDSC son similares, sin embargo, solo en MDSC la T_g es observable (vista como un escalón en la línea base) y se puede determinar de manera exacta.



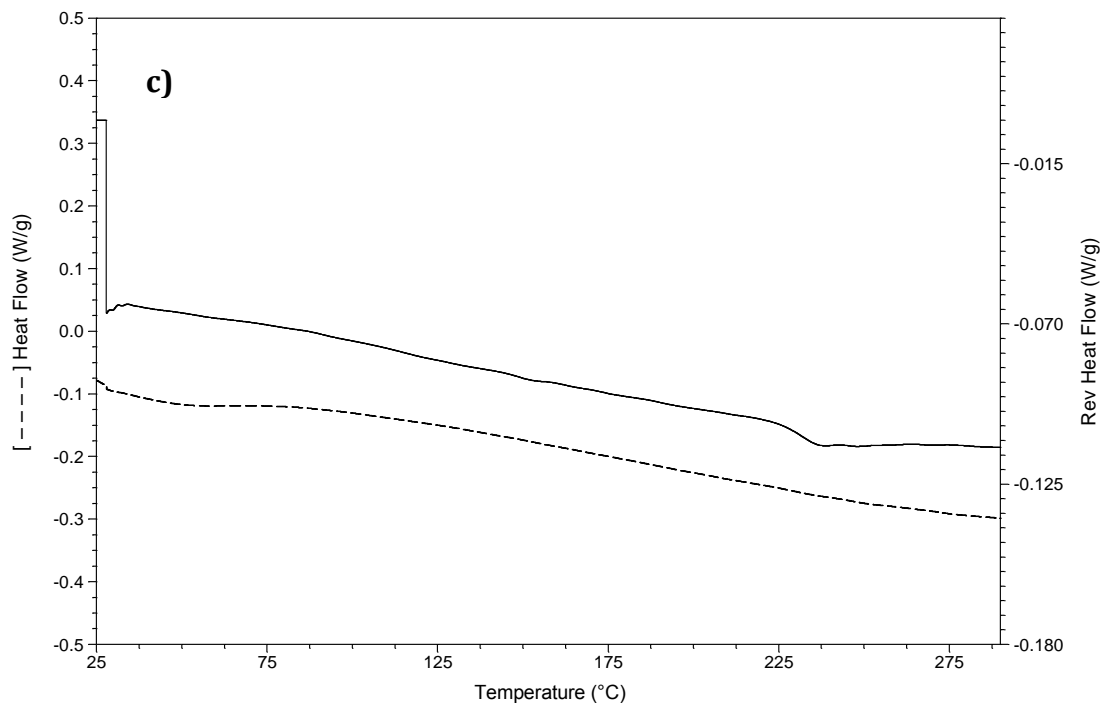
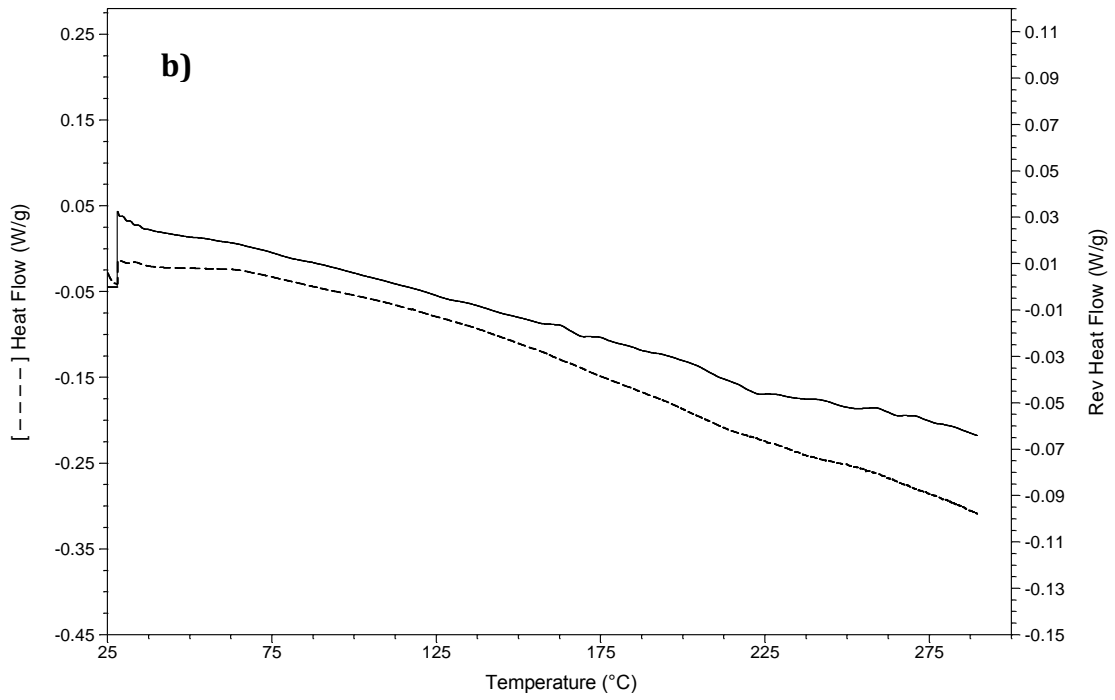
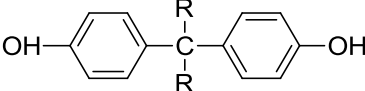
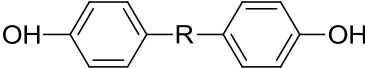
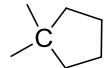
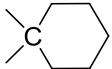


Figura 5.18. Termogramas MDSC de los polímeros A4 (a), B2 (b), C7 (c)

Tabla 5.6. Tg de policarbonatos variados basados en derivados de 4,4'-dihidroxi-difenil metano con sustituciones simétricas en el carbono central

PC hecho con  donde R=	Tg (°C)
-H	147
-CH ₃	149
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	187
-Ph	121
PC hecho con  donde R=	
	167
	171

Se puede observar en los termogramas de DSC anteriores y en la tabla 5.6 que la temperatura de transición vítrea de los 4 polímeros se encuentra alrededor de 240 °C, temperatura mucho mayor que la de los policarbonatos comerciales basados en BPA, cuya Tg es de 150 °C; así como de sus derivados sustituidos.

5.6.3. Pesos moleculares

A diferencia de las moléculas orgánicas sencillas, los polímeros no tienen un peso molecular único, siendo esta propiedad descrita a través de una curva de distribución [8]. Los pesos moleculares de las macromoléculas se pueden reportar de maneras diversas, utilizando distintos métodos. El análisis fue llevado a cabo mediante GPC, usando THF como eluyente y un estándar de poliestireno. El análisis de GPC informa M_n , M_w , M_z y PDI (polidispersidad).

Tabla 5.6. Resultados del análisis de GPC

Entrada	Clave	M_n	M_w	PDI
1	A'	16272	33857	2.08
2	A''	17830	39441	2.21
3	A4	17339	55061	3.17
4	C2	8858	20444	2.30
5	C3	10663	24436	2.29
6	C4	10393	25786	2.48
7	C6	11371	31461	2.77
8	C7	11663	30030	2.57

Las entradas 4-8 (Tabla 5.6) corresponden a los polímeros del bloque 3. Los polímeros de las entradas anteriores pertenecen al bloque 1 y no se sintetizaron con el método optimizado. Sin embargo, se puede observar que tanto M_n y M_w son mayores en los primeros 3 polímeros de la tabla. Pesos moleculares semejantes a los de la entrada 3 no fueron reproducibles en experimentos similares, lo cual sumado al alto valor de PDI, sugiere poco control en el proceso de polimerización. Esto queda respaldado con los espectros de RMN de este polímero (figuras 5.3 y 5.4), que muestra muchas señales que no corresponden al compuesto esperado. Por otro lado, las entradas 4-8 muestran pesos moleculares parecidos y valores aceptables de PDI, lo cual, aunado a los espectros bien definidos de RMN (figuras 5.12 y 5.13), sugiere una cadena polimérica larga y uniforme, libre de estructuras secundarias.

A pesar de que los pesos moleculares no fueron especialmente altos en los últimos polímeros, se alcanzaron valores comparables con algunos policarbonatos comerciales de BPA, por ejemplo el Lexan OQ1020, de calidad óptica, cuyos M_n , M_w y PDI son 13900, 35800 y 2.57; respectivamente.

5.6.4. Medición de propiedades de transporte

Los materiales utilizados para esta prueba deben cumplir con tres características:

1. Solubilidad en diferentes disolventes orgánicos
2. Temperaturas de transición vítrea alta
3. Descomposición a altas temperaturas (termoestable)

En la discusión de los apartados anteriores se demuestra que los tres requisitos se cumplen para los polímeros sintetizados.

Los coeficientes de permeabilidad de cada gas estudiado se obtuvieron en una celda de permeación de volumen constante, construida en la Universidad Iberoamericana. Los gases permeados fueron hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono. Los resultados se enlistan en la siguiente tabla.

El polímero se secó al vacío por 20 horas a 80 °C para eliminar el disolvente residual.

Tabla 5.7. Resultados de permeabilidad de gases para el polímero C7 y un policarbonato comercial a base de BPA

Polimero	Permeabilidad (promedio)					Selectividad promedio (α)			
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
C7	10	0.96	0.2	0.16	6	6.23	35.59	37.43	62.12
BPA-PC	8.65	1.37	0.26	0.33	5.75	5.27	17.4242	17.42	26.2121

$$\text{Permeabilidad en Barrers. } 1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{STP cm}}{\text{cm}^2 \text{s mmHg}}$$

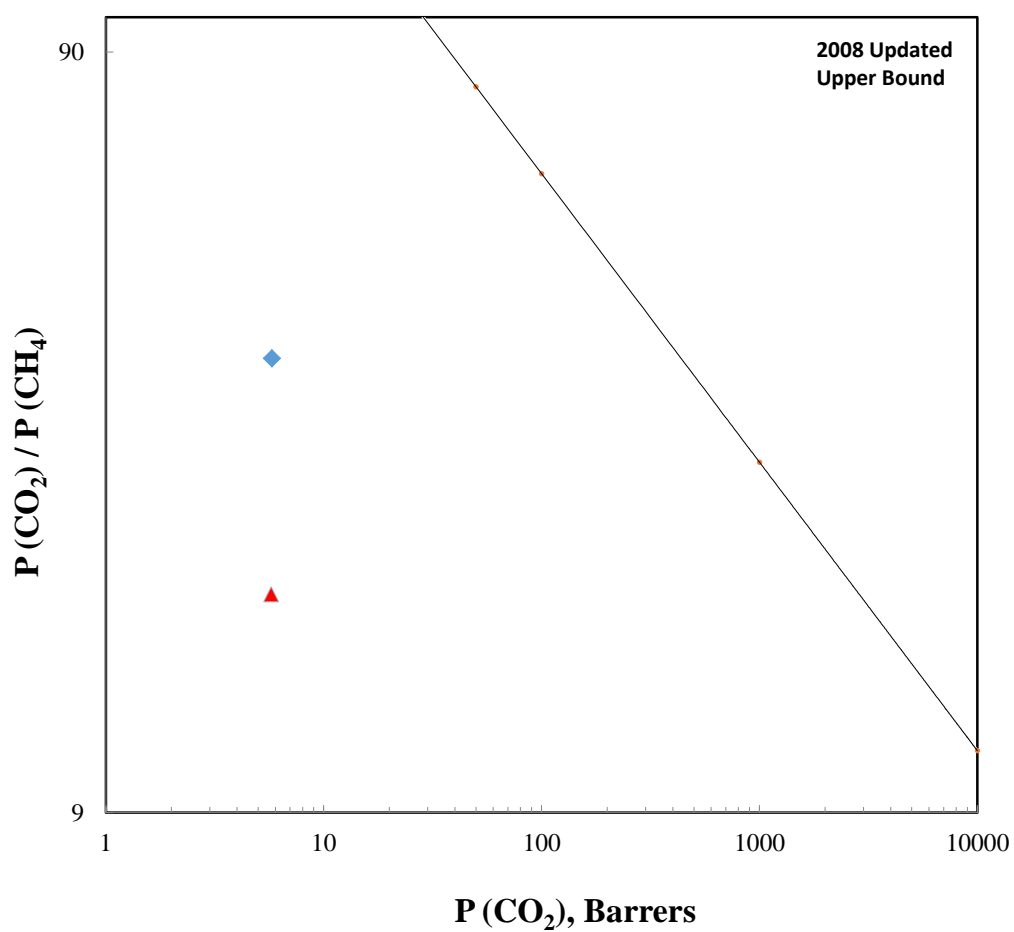
Los resultados muestran que el polímero estudiado es más permeable a hidrógeno, debido al menor radio cinético de éste. Es también altamente permeable para CO₂, comparado con los otros gases, seguido de oxígeno. La diferencia entre nitrógeno y metano es pequeña.

Las permeabilidades en comparación con el policarbonato comercial no son muy distintas. Son mayores para H₂ y CO₂. Para O₂ N₂ y CH₄ el BPA-PC es ligeramente más permeable. En cuanto a selectividad, el polímero C7 es superior para todos los pares de gases. Destaca la enorme diferencia en H₂/CH₄.

Los factores de selectividad (α) son importantes ya que con estos se puede obtener información relativa a la potencial aplicación en la industria como membranas de separación. Para esto se realizan gráficos de selectividad vs permeabilidad, en los cuales existe un límite, conocido como upper bound.

Si la membrana es capaz de sobrepasar este límite, se tiene una alta eficiencia tecnológica. El primer upper bound se dio a conocer en 1991, mientras que el segundo, aún vigente, se informó en 2008.

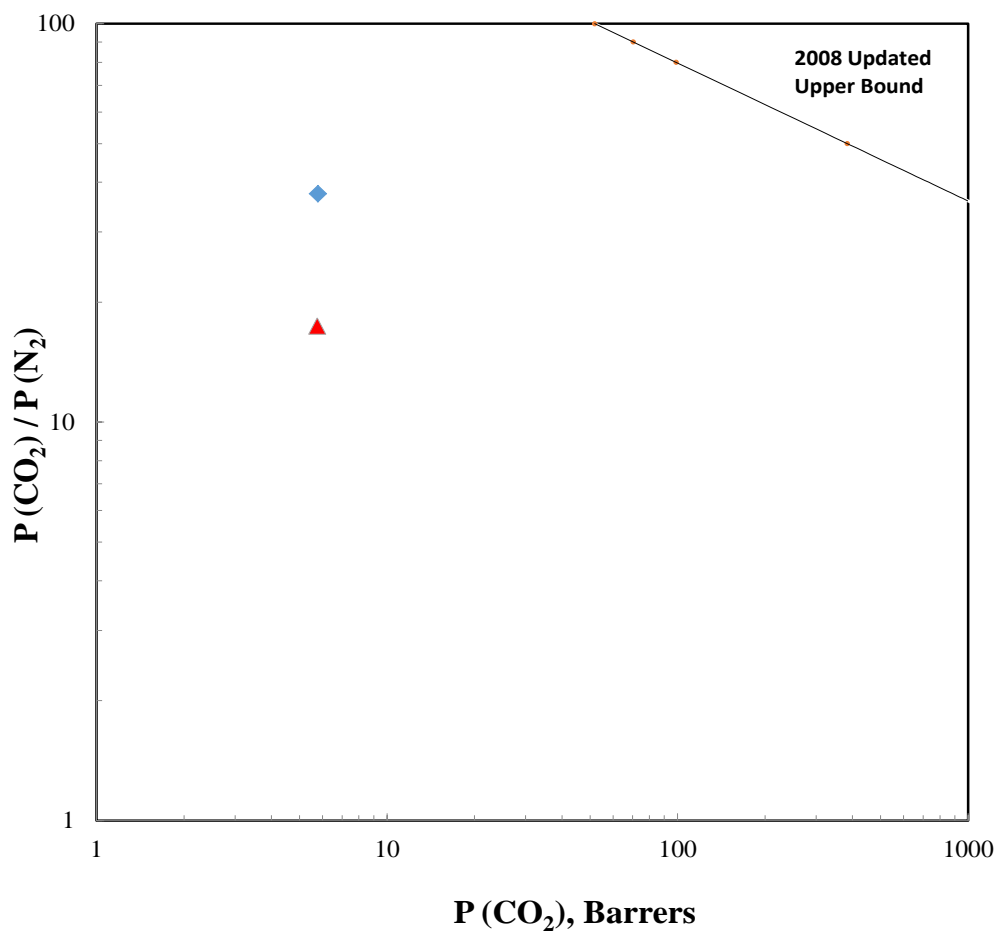
Los gráficos siguientes muestran el comportamiento de la muestra entre la selectividad y permeabilidad de los gases mencionados.



Polímero	Tratamiento	Icono
C7	B	◆
BPA-PC	B	▲

Figura 5.19. Selectividad vs permeabilidad de los gases CO_2/CH_4 , donde B es un tratamiento térmico de 80°C por 24 horas.

Como se observa en la figura 5.19, ningún experimento se aproxima al *upper bound*. En ambos casos se tienen permeabilidades semejantes de CO_2 , pero la selectividad es mayor para C7





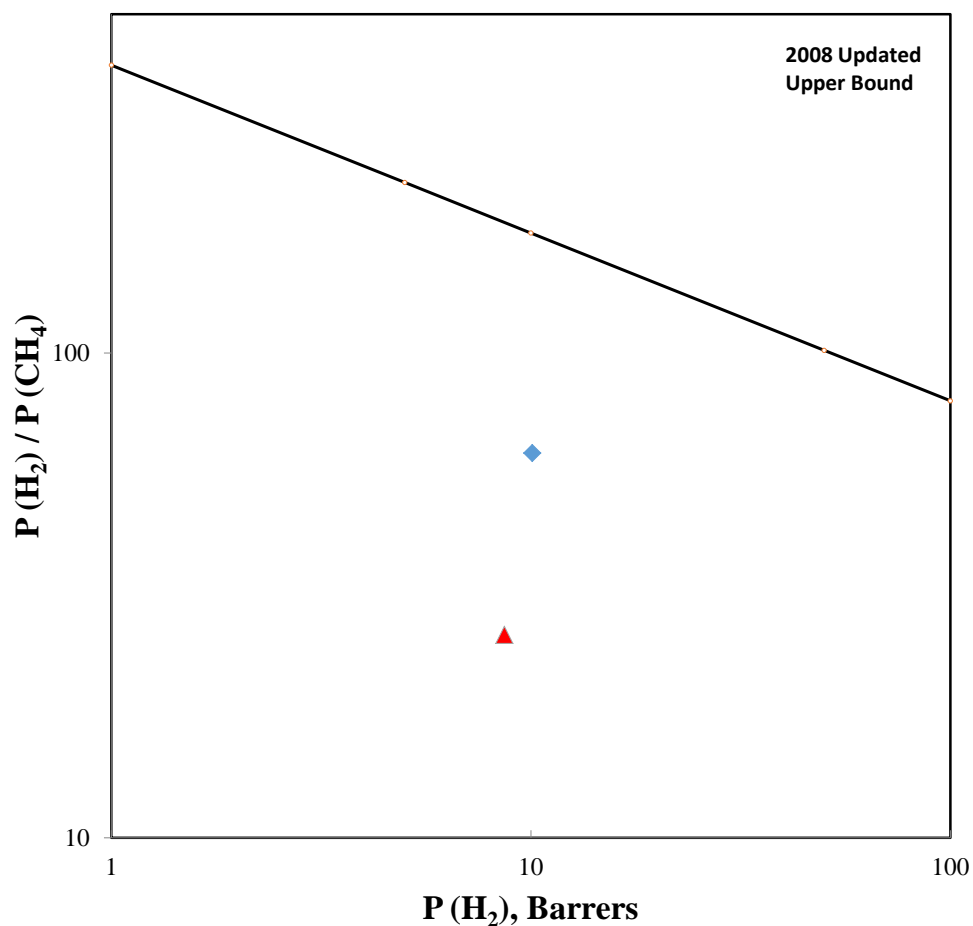
Polímero	Tratamiento	Icono
C7	B	
BPA-PC	B	

Figura 5.20. Selectividad vs permeabilidad de los gases CO₂/N₂, donde B es un tratamiento térmico de 80°C por 24 horas.

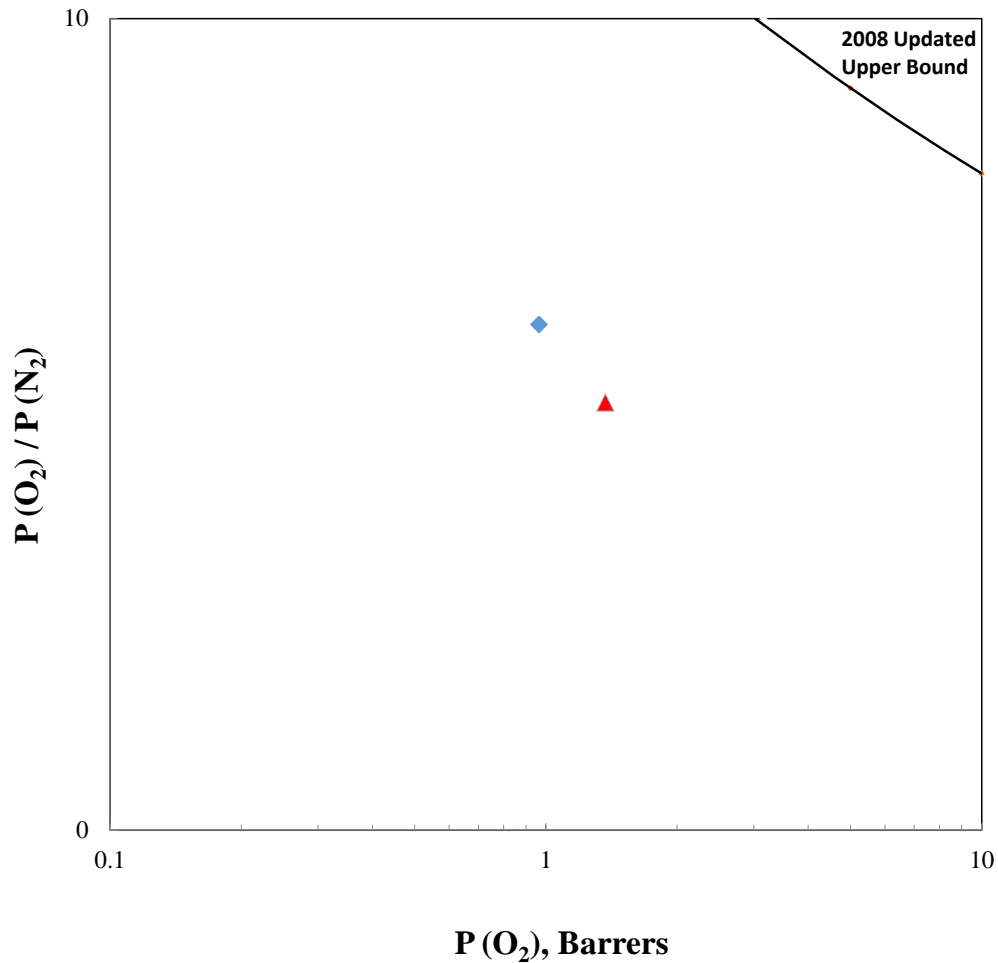
Los resultados muestran que para ambos polímeros la selectividad es muy baja para acercarse al upper bound. El producto C7 posee una mayor selectividad que el policarbonato comercial, sin embargo, los resultados siguen siendo desfavorables



Polímero	Tratamiento	Icono
C7	B	◆
BPA-PC	B	▲

Figura 5.21. Selectividad vs permeabilidad de los gases H_2/CH_4 , donde B es un tratamiento térmico de 80°C por 24 horas.

Se puede observar que para H_2/CH_4 el polímero C7 se acerca más al upper bound que las pruebas pasadas (figuras 5.19 y 5.20), debido a la alta selectividad del hidrógeno sobre metano. Por otro lado, el BPA-PC dista mucho en comparación, a pesar de tener permeabilidades similares.



Polímero	Tratamiento	Icono
C7	B	◆
BPA-PC	B	▲

Figura 5.22. Selectividad vs permeabilidad de los gases O_2/N_2 , donde B es un tratamiento térmico de 80°C por 24 horas.

De acuerdo a la figura 5.22, las pruebas para ambos polímeros distan del *upper bound*. Tanto la permeabilidad como la selectividad son semejantes para ambos polímeros, y no se observa una mayor cercanía del polímero C7 al upper bound, con la claridad de las pruebas anteriores. La baja permeabilidad del oxígeno y su escasa selectividad con respecto al nitrógeno sitúan al sistema muy lejos de dicha frontera

6. CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un nuevo método para la producción de policarbonato mediante polihidroxialquilación de difenilcarbonato con ninhidrina, catalizada por ácido trifluorometanosulfónico. Este método es eficiente para la síntesis de polímeros lineales de condensación, debido a la fácil disponibilidad de los monómeros, a las suaves condiciones de reacción y a los altos pesos moleculares de los productos.
2. La optimización de los parámetros de reacción llevó a una síntesis no estequiométrica con la que se obtuvieron estructuras poliméricas regulares y bien definidas con rendimientos altos.
3. El polímero sintetizado fue exitosamente caracterizado mediante RMN ^1H , ^{13}C y FT-IR que confirmaron la estructura propuesta.
4. El producto mostró solubilidad en diversos disolventes orgánicos y pesos moleculares equiparables a algunos policarbonatos comerciales.
5. Debido a los sustituyentes voluminosos en la cadena principal, el polímero presentó altas temperaturas de descomposición y T_g (alrededor de 450 y 230 °C, respectivamente). Estas temperaturas son notablemente superiores a las del policarbonato comercial basado en bisfenol A, el cual se descompone a partir de 350 °C y tiene una T_g de 150 °C.
6. El polímero sintetizado tiene la capacidad de formar películas, las cuales pueden ser analizadas para determinar sus propiedades de transporte de gases. Aunque no se obtuvieron resultados favorables de permeabilidad y selectividad que pudieran rebasar el upper bound del 2008, sí fueron superiores en este rubro al policarbonato comercial basado en bisfenol A.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Callister, W. D. *Materials Science and Engineering. An Introduction*, 7th ed.; John Willy & Sons Inc: USA, 2007
- [2] van der Vegt, A. K. *From Polymers to Plastics*; VSSD: Netherlands, 2002
- [3] Davis, F. J. *Polymer Chemistry, A Practical Approach*; Oxford University Press: UK, 2004
- [4] Zolotukhin, M.G.; Fomine, S.; Lazo, L.M.; Hernández, M.G.; Guzmán-Gutiérrez, M.T.; Ruiz-Trevino, A.; Fritsch, D.; Cuellas, D.; Fernandez, J.M. *High Performance Polymers*. **2007**, 19, 638
- [5] Ebewele, R. O. *Polymer Science and Technology*, 1a edición; CRC Press: Florida, EEUU, 2000.
- [6] Freitag, D.; Grigo, U.; Muller, P. R.; Nouvertne, W. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Wiley: New York, 1988; Vol. 11.
- [7] Concise Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3rd edition. Wiley Interscience. USA, 2007
- [8] Odian, G. W. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley Interscience: New Jersey, 2004
- [9] LeGrand, D. L. *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*. Marcel Dekker Inc: New York, 2000
- [10] Einhorn, A. *Annähen*, **1898**, 300,135
- [11] Bischoff, C. A.; Hedenstroem. *Berichte* **1902**, 35, 3431
- [12] H. Schnell, L. Bottenbruch, H. Krimm, Belg. Pat. 532.543 (1954) assigned to Farbenfabriken Bayer AG.

- [13] Schnell, H. *Angew. Chem* **1956**, *68*, 633
- [14] HIS Chemical. Polycarbonate Resins:
<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/polycarbonate-resins.aspx>
(último acceso 22 de octubre de 2014)
- [15] Polycarbonates. *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*.
Wiley: New York, 1985
- [16] Schnell, H. *Chemistry and physics of Polycarbonates*. Interscience: New York,
1964
- [17] Wilks, E. S. *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications*.
Wiley-VCH: Weinheim, 2001
- [18] Fukuoka, S.; Fukawa, I.; Tojo, M.; Oonishi, K.; Hachiya, H.; Aminaka, M.;
Kazumi, H.; Komiya, K. *Catal Surv Asia*. **2010**, *14*, 146-163
- [19] Komiya, K.; Fukoka, S.; Aminaka, M.; Hasegawa, K.; Hachiya, H.; Okamoto, H.;
Watanabe, T.; Yoneda, H.; Fukawa, I.; Dozono, T. *Green Chemistry*. **2003**, *5*,
497–507
- [20] Gross, S. M.; Flowers, D.; Roberts, G.; Kiserow, J.; DeSimone, J. M.
Macromolecules. **1999**, *32*, 3167 -3169
- [21] Kim, W. B.; Lee, J. S. *Journal of Applied Polymer Science*. **2002**, *86*, 937–947
- [22] Shaikh, A. G.; Sivaram, T.M.; Puglisi, C.; Samperi, F.; Montaudo, G.
Polymer Bulletin, **1994**, *32*, 427-432
- [23] He, X.; Li, Z.; Su, K.; Cheng, B.; Ming, J. *Catalysis Communications*. **2013**, *33*,
20–23.
- [24] Su, K.; Li, Z.; Cheng, B.; liao K.; Shena, D.; Wang, Y. *Journal of Molecular
Catalysis A: Chemical*. **2010**, *315*, 60–68.

- [25] Haba, O.; Itakura, I.; Ueda, M.; Kuze, S. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, *37*, 2087-2093
- [26] Goyal, M.; Nagahata, R.; Sugiyama, J.; Michihiko, A.; Ueda, M.; Takeuchi, K. *Polymer*. **1999**, *40*, 3237–3241
- [27] Okuyama, K.; Sugiyama J.; Nagahata R.; Asai M.; Ueda, M.; Takeuchi, K. *Macromolecules*, **2003**, *36*,19, 6953-6955
- [28] Brzozowski, Z. K.; Stec, A.; Z. Wielgosz. *Chemistry & Chemical Technology*. **2009**, *3*, 1, 59-65.
- [29] Sweileh, B.; Hiari, Y. *Journal of Polymer Research*. **2006**, *13*, 181–191
- [30] Wade Jr., L. G. *Organic Chemistry*, 8th edition. Pearson: USA, 2013
- [31] March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition. Willey: New York, 1992
- [32] Hall, N. F.; Connant, J. B. *Journal of the American Chemical Society*. **1927**, *49*, 12, 3062-70
- [33] Olah, G. A. Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; Molnar. A. *Superacid Chemistry*, 2nd edition. Wiley and sons: USA, 2009
- [34] Olah, G. A. *Angewandte Chemie*, **1993**, *32*, 767
- [35] Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Lazo, L. M.; Hernandez, M. G.; . Guzman-Gutierrez, M.T.; Ruiz-Trevino, A.; Fritsch, D.; Cuellas D.; Fernandez-G. A *High Performance Polymers*, **2007**, *19*, 638–648
- [36] Yamazaki, T.; Saito, S.; Ohwada, K.; Shudo, K. *Tetraedron Letters*, **1995**, *36*, 32, 5749-5752
- [37] Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G. *Macromolecules*. **2001**, *34*, 1122-1124

- [38] Cruz, R.A.; Hernandez, M.C.; Guzmán-Gutiérrez, M.T.; Zolotukhin, M.G.; Fomine, S.; Morales, S.L.; Kricheldorf, H.; Wilks, E.S.; Cárdenas, J.; Salmón, M. *Applied Catalysis*. **2008**, 336, 128-132.
- [39] Klumpp, D. A.; Friederick, S.; Lau, S.; Jin, K. K.; Bau, R.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5152-5155
- [40] Kim, W, B.; Joshi, A. U.; Lee, J. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 1897-1914
- [41] Hoeflake, J. M. A. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. **1921**, 40, 8, 488-518
- [42] Hoeflake, J. M. A. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*. **1917**, 36, 1, 24-63.
- [43] Barral, M. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. **1904**, 126, 908;
- [44] Marcial, R. Síntesis de Polímeros basados en ninhidrina y compuestos aromáticos mediante catálisis superácida. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Septiembre de 2014.
- [45] Hernández, M.G Mikhail G. Zolotukhin, Fomine, S.; Cedillo, G.; Morales, S.L. *Macromolecules*, **2010**, 43, 17, 6968-6979
- [46] Guzman-Gutierrez, D. Nieto, S. Fomine, Morales, S.L., Zolotukhin, M.G. Hernandez, M.C.; Kricheldorf. *Macromolecules*. **2011**, 44, 194-202
- [47] Eaton, P.E.; Glenn, R.K.; Lee, J.T. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 23,
- [48] Ueda, M.; Yokote, S.; Sato, M. *Polymer Journal*. **1986**, 18, 2, 117-122
- [49] Ueda, M.; Oda, M. *Polymer Journal*. **1989**, 21, 2, 193-197

- [50] Organic Chemistry Portal:
<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/fries-rearrangement.shtml>
(último acceso 23 de octubre de 2014)
- [51] Romero Nieto, D.; Zolotukhin, M. G.; Fomina, F; Fomine, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23 1–7
- [52] Wade, L. C. *Química Orgánica*. 5ª edición. Pearson. México 2004.
- [53] Olah, G. A.; Rasul, G.; York, G.; Surya Prakash. G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11211-11214
- [54] Virginia Tech. Digital Library and Archives.
<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-05142001092334/unrestricted/chapter1.pdf> (último acceso 23 de octubre de 2014)