



División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Departamento de Sistemas Biológicos

Licenciatura Química Farmacéutica Biológica

Informes de Actividades del Servicio Social

Obtención de un terpolímero del tipo poliamida a partir de dianhídrido piromelítico y dianhidrido de benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico

Pertenece al Proyecto Genérico

“Obtención de materias primas, principios activos, medicamentos y productos biológicos”

Alumno: Serrano Franco Luis Ángel

Matrícula: 2143061494

Asesor interno: Dra. Norma Angélica Noguez Méndez

No. eco. 17902

Asesor externo: M en I Alejandro Rubio Martínez

No. ced.

09252573

Lugar en donde se realizó: Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Delg. Coyoacán C.P. 04960. CDMX. Laboratorio de Farmacia Molecular y de Liberación Controlada. Lab. 106

Fecha de inicio: 17 de octubre 2018

Fecha de término: 17 de abril 2019

Duración: 480 h

Q.F.B. Luis Ángel Serrano Franco

Índice

Introducción.....	01
Marco teórico.....	02
Planteamiento del problema.....	22
Justificación.....	22
Objetivos.....	22
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos.....	22
Metodología.....	23
Materiales.....	23
Equipos.....	24
Métodos.....	26
Resultados	y
Discusión.....	37
Conclusiones.....	65
Perspectivas.....	66
Referencias bibliográficas.....	67

Índice de Figuras

Figura 1. Polímero obtenido por adición.....	03
Figura 2. Obtención de poliisobutileno.....	06
Figura 3. Obtención del copolímero.....	07
Figura 4. Reacciones de polimerización.....	08
Figura 5. Obtención de poliamidas a partir de ácido tartárico.....	09
Figura 6. Ramificaciones y entrecruzamiento de polímeros.....	11
Figura 7. Relación entre temperatura y volumen específico.....	15
Figura 8. Representación de un Termograma.....	18
Figura 9. Estructura del ácido tartárico.....	20
Figura 10. Estructura del dianhídrido piromelítico.....	20
Figura 11. Estructura del dianhídrido benzofenona.....	21
Figura 12. Calorímetro diferencial de barrido.....	24
Figura 13. Espectrofotómetro FT-IR.....	25
Figura 14. Espectrofotómetro UV-vis.....	25
Figura 15. Síntesis del dicloruro de ácido tartárico.....	26
Figura 16. Producto de reacción de la síntesis de ácido tartárico.....	26
Figura 17. Síntesis de la diamida de ácido tartárico.....	27
Figura 18. Producto de reacción de la síntesis de diamida de ac. Tartárico.....	27
Figura 19. Síntesis de diamida de PMDA.....	28
Figura 20. Producto de reacción diamida de PMDA después del filtrado.....	28
Figura 21. Producto de reacción de la diamida de PMDA después del secado.....	28
Figura 22. Síntesis de diamida de benzofenona.....	29

Figura 23. Producto de reacción de la síntesis de benzofenona.....	29
Figura 24. Síntesis del terpolímero 1.....	30
Figura 25. Producto de reacción de la síntesis del terpolímero 1.....	30
Figura 26. Síntesis del terpolímero 2.....	31
Figura 27. Producto de reacción de la síntesis del terpolímero 2.....	31
Figura 28. Síntesis del copolímero PMDA + diamida de ac. Tartárico.....	31
Figura 29. Producto de reacción de la síntesis de copolímero PMDA + diamida de ácido tartárico.....	31
Figura 30. Síntesis de copolímero benzofenona + diamida de ác tartárico.....	32
Figura 31. Producto de reacción de la síntesis de copolímero de benzofenona + diamida de ácido tartárico.....	32
Figura 32. Síntesis de copolímero de diamida PMDA + dicloruro de ac tartárico.....	33
Figura 33. Producto de reacción de la síntesis de copolímero de diamida PMDA + dicloruro de ácido tartárico.....	33
Figura 34. Síntesis de copolímero diamida de benzofenona + dicloruro de ácido tartárico.....	33
Figura 35. Producto de reacción de síntesis de diamida de benzofenona + dicloruro de ácido tartárico.....	33
Figura 36. Cápsulas metálicas para muestras sólidas.....	34
Figura 37. Prueba de disolución en agua destilada.....	34
Figura 38. Tabletas de bromuro de potasio para análisis IR.....	35
Figura 39. Concentración final de 20µg/mL.....	36
Figura 40. Espectrofotómetro UV-vis.....	36
Figura 41. Punto de fusión del ácido tartárico.....	38

Figura 42. Punto de fusión del dicloruro de ácido tartárico.....	38
Figura 43. Punto de fusión de diamida de ácido tartárico.....	39
Figura 44. Comportamiento térmico de la diamida de PMDA.....	40
Figura 45. Comportamiento térmico de la diamida de benzofenona.....	41
Figura 46. Termograma del terpolimero 1.....	42
Figura 47. Termograma del terpolimero 2.....	43
Figura 48. Termograma del terpolimero 2 + tg.....	44
Figura 49. Termograma del copolímero PMDA + diamida de ácido tartárico....	45
Figura 50. Termograma del copolímero de benzofenona + diamida de ácido tartárico.....	46
Figura 51. Termograma Terpolímero 1.....	61
Figura 52. Termograma Terpolímero 2.....	62

Índice de Espectros

Espectro 1. IR de ácido tartárico.....	49
Espectro 2. Comparación IR del ácido tartárico, dicloruro de ácido tartárico y diamida de ácido tartárico.....	50
Espectro 3. IR de PMDA.....	51

Espectro 4. IR de diamida de PMDA.....	52
Espectro 5. IR de benzofenona.....	53
Espectro 6. IR de diamida de benzofenona.....	54
Espectro 7. IR del terpolímero 1.....	55
Espectro 8. IR del terpolímero 2.....	56
Espectro 9. IR del copolímero de PMDA + diamida de ácido tartárico.....	57
Espectro 10. IR del copolímero de benzofenona + diamida de ácido tartárico.....	58
Espectro 11. IR del copolímero de diamida de PMDA + dicloruro de ácido tartárico.....	59
Espectro 12. IR del copolímero de diamida de benzofenona + dicloruro de ácido tartárico.....	60
Espectro 13. UV del terpolímero 1.....	63
Espectro 14. UV del terpolímero 2.....	64

Índice de tablas

Tabla 1. Números de onda característicos de grupos funcionales.....	17
Tabla 2. Pesos de las muestras analizadas por espectrofotometría IR.....	35
Tabla 3. Síntesis del dicloruro de ácido tartárico.....	37
Tabla 4. Síntesis de la diamida de ácido tartárico.....	39
Tabla 5. Síntesis de la diamida de PMDA.....	40
Tabla 6. Síntesis de la diamida de benzofenona.....	41
Tabla 7. Síntesis del terpolímero 1.....	42
Tabla 8. Síntesis del terpolímero 2.....	43
Tabla 9. Síntesis del copolímero de PMDA + diamida de ácido tartárico.....	45
Tabla 10. Síntesis del copolímero de benzofenona + diamida de ácido tartárico.....	46
Tabla 11. Síntesis del copolímero de diamida de PMDA + dicloruro de ácido tartárico.....	47
Tabla 12. Síntesis del copolímero de diamida de benzofenona + dicloruro de ácido tartárico.....	47
Tabla 13. Prueba de solubilidad en agua de las muestras.....	48
Tabla 14. Señales de enlace característicos del ácido tartárico.....	49
Tabla 15. Señales de enlace característicos PMDA.....	51
Tabla 16. Señales de enlace característicos Diamida de PMDA.....	52
Tabla 17. Señales de enlace característicos Benzofenona.....	53

Tabla 18. Señales de enlace característicos Diamida de Benzofenona.....54

Introducción

Los polímeros son moléculas de gran tamaño, las cuales están constituidas en eslabones orgánicos denominados monómeros, unidos por enlaces covalentes, estos eslabones son conformados principalmente por átomos de carbono y pueden poseer grupos ajenos o radicales (Élida Hermida, 2011).

El término polímero incluye tanto a los polímeros naturales como los de origen sintético, estos pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, mientras que los de origen natural son llamados biopolímeros (Carraher, 2013).

Las propiedades mecánicas de los polímeros son muy dependientes de la temperatura, sin embargo, existe una relación estrecha entre la intensidad de las fuerzas intermoleculares, la estructura y la capacidad del polímero para conservar sus propiedades mecánicas ante aumentos de la temperatura.

Estas propiedades mejoran a partir de una determinada longitud de la cadena y dependen del tipo de enlaces que puedan establecerse; en otras palabras, al aumentar la longitud de la cadena aumenta el número de enlaces intermoleculares lo que conlleva a un mejoramiento de las propiedades mecánicas.

El comportamiento como polímero aparece en los polihidrocarburos a partir de unos 100 monómeros ($GP= 100$), mientras que en las poliamidas se da a partir de 40 aproximadamente. Un posterior crecimiento de las cadenas provoca un aumento de las características mecánicas (resistencia a la tracción o al impacto), hasta llegar a un punto crítico a partir del cual su variación es pequeña y, en cambio, aumenta rápidamente la viscosidad del polímero fundido (200 monómeros aproximadamente para las poliamidas, unos 500 para los polihidrocarburos).

Con la constante evolución de las tecnologías aplicadas a casi cualquier ámbito de la vida, también ha surgido una creciente necesidad de la producción de nuevos materiales; tal es el caso de los polímeros termoestables, los cuales, (como se menciona en la lista expedida por el Foro Económico Mundial en su edición 2015¹) son una de las tecnologías de amplio interés científico e industrial, con múltiples aplicaciones de uso tanto en medicina, en la industria Farmacéutica y de la construcción.

Con base en lo anterior el propósito de este trabajo fue la síntesis de una poliamida a partir de la funcionalización de los monómeros dianhídrido piromelítico y dianhídrido de benzofenona-3,3',4,4'tetracarboxílico con características de estabilidad térmica y mecánica deseables con posibles aplicaciones en farmacia.

¹ <https://www.weforum.org/es/agenda/2015/03/las-10-tecnologias-emergentes-de-2015>

Capítulo I

Marco teórico

1.0 Polímeros

1.1 Definición de polímero

Los polímeros son grandes moléculas que están formadas por la unión de muchas unidades repetitivas. Generalmente, los polímeros involucran uniones covalentes entre los átomos de carbono que constituyen la columna vertebral de la cadena polimérica. El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: los monómeros que son pequeñas moléculas de las que se parte para formar los polímeros [Del griego: (πολύ) poli = muchos; (μέρος) meros = parte, mono = uno] (Ravve, 2013).

1.2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros pueden clasificarse de diversas maneras, así pues, dependiendo de su origen se pueden clasificar en polímeros naturales, como la celulosa, el DNA y las proteínas; y en polímeros sintéticos y semisintéticos, estos últimos son aquellos en lo que se fusionan polímeros obtenidos artificialmente en el laboratorio y aquellos extraídos de algún producto natural. Otra clasificación aceptada es a partir del número de monómeros utilizados, en este sentido se habla de homopolímero si el producto parte de un solo tipo de monómero y heteropolímero o copolímero si el producto lo conforman dos o más monómeros diferentes.

En el caso de los polímeros sintéticos y semisintéticos, ver fig. 1, también pueden clasificarse por el tipo de reacción que se lleva a cabo para su obtención y se dividen en dos grupos (reacciones de adición y reacciones de condensación). La diferencia radica en que, en el producto obtenido por adición, la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida, en cambio los polímeros obtenidos por condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna molécula pequeña (generalmente agua), un ejemplo típico es la formación de poliamidas a partir de la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos (Beltrán y Marcilla, 2012) .

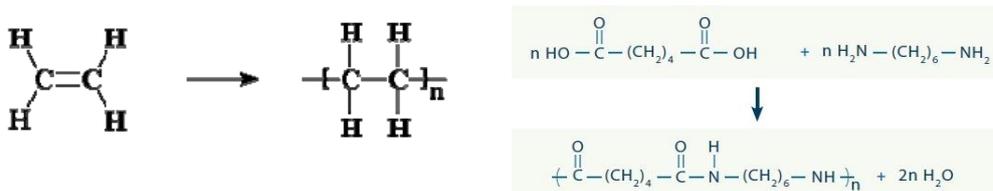


Figura 1: Polímero obtenido por adición (Polietileno) izq. Polímero obtenido por condensación (Poliamida) dcha. Imagen tomada de:

http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivoz/curzoz/14_sintesispolimeros_1.pdf

1.3 Síntesis de polímeros

Los polímeros sintéticos y semisintéticos se obtienen a partir de una reacción química denominada polimerización. Existen muchas de estas reacciones y son de distintas clases, pero todas las polimerizaciones tienen un detalle en común: comienzan con moléculas pequeñas llamadas monómeros, que luego se van uniendo entre sí para formar moléculas gigantes.

Las reacciones de polimerización se dividen en dos: polimerización con adición (Poliadiciones) y polimerización por condensación (Policondensaciones), decimos que una polimerización es por adición, si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero, por lo que no se forman subproductos. Por otro lado, llamamos polimerización por condensación, si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero. Aparecen subproductos de la reacción en forma de moléculas sencillas (HO_2 o HCl , generalmente).

Los polímeros resultantes de las primeras se denominaron poliaductos (por ejemplo, polietilenos, polibutadieno, poliuretanos, etc.) y los de las segundas policondensados (por ejemplo, poliésteres, poliamidas, resinas fenólicas, etc.).

Comentario [NANM1]: Es un OH es agua indicarlo de la manera correcta

1.3.1 Síntesis por adición

En este tipo de polimerización se genera una especie reactiva a partir del monómero, la cual participa en una reacción que la consume y que a su vez genera otra especie similar, de modo que cada reacción depende de la formación de una especie reactiva en la reacción anterior, por lo cual esta reacción también se denomina reacción en cadena. Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones.

La iniciación de una polimerización en cadena puede ser inducida por calor, por agentes químicos (Iniciadores) o por radiación (Ultravioleta y rayos γ), la iniciación por calor o radiación proporciona una homólisis (rompimiento de un enlace químico resultando en la formación de dos radicales libres) del doble enlace del monómero, resultando en un mecanismo de reacción vía radicales libres (átomo o grupo de átomos que poseen un electrón sin pareja, o sea, libre), mientras que la iniciación química (la que se emplea en la mayoría de las industrias), se consigue con catalizadores, sustancias que pueden provocar tanto la homólisis como la heterólisis (rompimiento de enlace químico resultando en dos iones de cargas opuestas) del doble enlace. Por tanto, la polimerización puede transcurrir a través de radicales libres, por vía catiónica o por vía aniónica, o todavía, por coordinación (Mier *et.al*, 2015).

1.3.1.1 Polimerización por radicales libres

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros, es la polimerización por radicales libres. Puesto que la mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial. Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono ($C=C$). Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres tenemos el poliestireno, el poli (metacrilato de metilo, el poli (acetato de vinilo) y el polietileno ramificado.

En la polimerización por radicales libres o radicalaria, la activación del doble enlace puede realizarse no sólo mediante la adición de determinada moléculas que actúan como iniciadores químicos, es decir, de una molécula que genere radicales en condiciones suaves (temperatura < 100 °C, luz ultravioleta) ,que es el caso más frecuente en la práctica, sino también por acción del calor (activación térmica) necesitándose temperaturas elevadas o de determinadas radiaciones (fotoquímica o radioquímica), (Seymour y Carraher, 2002).

Comentario [NANM2]: Indicar la referencia

1.3.1.2 Polimerización iónica

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones en lugar de radicales libres como partículas propagadoras de la cadena polimérica, estas pueden ser cationes o aniones, dependiendo del iniciador que se emplee. Las polimerizaciones iónicas son muy sensibles a la presencia de agua y sustancias extrañas en el medio de reacción. Requieren reactivos muy puros y se llevan a cabo en masa o en presencia de un disolvente.

1.3.1.3 Polimerización catiónica

La polimerización vinílica catiónica es una forma de obtener polímeros a partir de moléculas pequeñas, o monómeros, que contengan dobles enlaces carbono-carbono. Su empleo comercial principal es para sintetizar poliisobutileno. Como iniciadores (o catalizadores) catiónicos pueden usarse los ácidos sulfúrico, fosfórico, perclórico, y los denominados ácidos de Lewis, es decir, aquellos compuestos que, debido a su estructura molecular, forman compuestos iónicos de coordinación en presencia de HCl, H₂O, etc. (sustancia denominada cocatalizador) y protones libres, que se adicionan al doble enlace. Tal es el caso del cloruro de aluminio con HCl, el trifluoruro de boro y el tetracloruro de titanio con H₂O, etc.

En la polimerización vinílica catiónica, ver fig.2, el iniciador es un catión, es decir, un ion con carga eléctrica positiva, A⁺. Este catión atraerá un par de electrones, con carga negativa, del doble enlace carbono-carbono y por lo tanto se formará un enlace simple con el iniciador. Esto deja deficiente de electrones a uno de los carbonos que estaban comprometidos en el doble enlace,

portando una carga positiva. Este nuevo catión va a reaccionar con una segunda molécula de monómero, del mismo modo que hizo el iniciador cuando reaccionó con el primer monómero. El proceso ocurre una y otra vez, hasta que se alcanza un alto peso molecular, lo suficiente como para que el polímero pueda prestarnos alguna utilidad (Mier *et.al*, 2015).

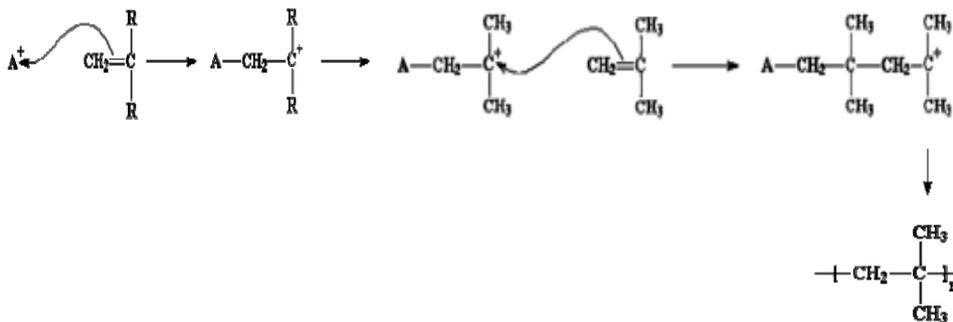


Figura 2: Obtención de poliisobutileno mediante polimerización vinílica catiónica.

Imagen tomada de: http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivoz/curzoz/14_sintesispolimeros_1.pdf

1.3.1. 4 Polimerización aniónica

La polimerización vinílica aniónica es un método por el cual se obtienen polímeros a partir de pequeñas moléculas que contengan dobles enlaces carbono-carbono. La polimerización aniónica se inicia por adición de un anión al doble enlace del monómero. Como aniones iniciadores se utilizan OH^- , NH^- y carbaniones de compuestos organometálicos como butil-litio (BuLi); un anión como éste, donde la carga negativa se localiza sobre un átomo de carbono, se denomina carbanión.

1.3.2 Síntesis por condensación

Mientras que los polímeros de condensación sólo constituyen un pequeño porcentaje de los polímeros sintéticos, la mayoría de los polímeros naturales son de este tipo. La baquelita, que fue el primer polímero completamente sintético, se obtuvo por condensación escalonada de fenol y de formaldehído, la reacción tiene lugar simultáneamente entre moléculas de monómero entre sí, que producen dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. y de éstas con otras, dando origen a macromoléculas de mayor tamaño, sin que se encuentren diferencias en cinéticas, ni de mecanismos, cualquiera que sea el tamaño de las moléculas reaccionantes.

En general las reacciones de este tipo no son excesivamente exotérmicas y sus energías de activación son moderadas. Las velocidades de reacción son reducidas a temperatura ambiente, requiriéndose mucho tiempo para alcanzar un grado de polimerización elevado (y en consecuencia un grado de conversión próximo al 100 %). Siempre que se condensen moléculas sencillas de bajo punto de ebullición, hay que retirarlas del reactor, mediante un condensador de reflujo. A medida que aumenta el grado de conversión, la viscosidad de la masa reaccionante aumenta y es necesario mantener un alto nivel de agitación para que no disminuya la velocidad de reacción, al aumentar la temperatura la viscosidad de la masa reaccionante disminuye y se mejoran las condiciones de transferencia de calor; generalmente se trabaja entre 150 y 250 °C, ver fig. 4.

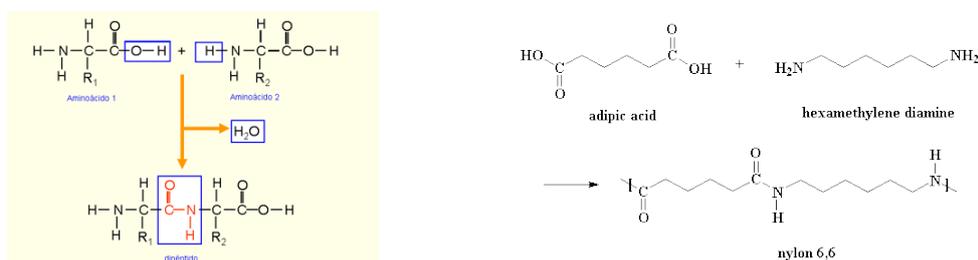


Figura 4: Reacciones de polimerización por condensación. Formación de dipéptido a la izq.

Formación de diamida sintética (nylon 6,6) a la dcha.

Imagen tomada de: <https://pslc.ws/macrog/nysyn.htm>

1.4 Poliamidas

Las poliamidas son polímeros orgánicos caracterizados por la existencia del grupo amida en la cadena polimérica, son especialmente versátiles debido a su facilidad de síntesis y gozan de excepcionales propiedades mecánicas y térmicas.

Son polímeros de policondensación y su preparación sigue dos vías principales: las realizadas a partir de un solo monómero (aminoácido o alguno de sus derivados), denominadas poliamidas Z o también poliamidas AB; y las realizadas a partir de dos comonómeros, una diamina y un diácido (o alguno de sus derivados), conocidas como poliamidas XY o poliamidas A ABB, ver fig. 5.

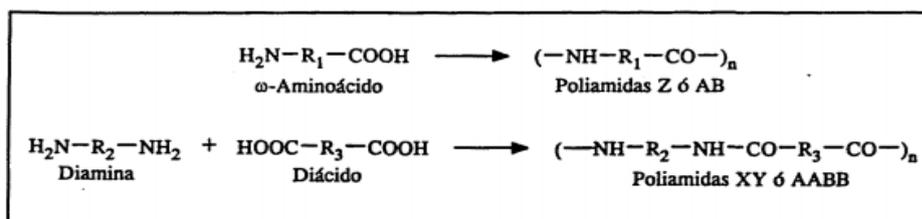


Figura 5: Obtención de poliamidas a partir de aminoácidos (amida tipo Z o AB) y a partir de una diamina y un diácido (amida tipo XY o AABB). Imagen tomada de Beltrán y Marcilla, 2018.

Las propiedades de las poliamidas vienen marcadas por la concentración de grupos amida, fuertemente polares, en el seno de unidades apolares, como pueden ser grupos alifáticos o aromáticos. Esta relación influye directamente en las fuerzas de cohesión entre las moléculas de la poliamida, y en particular en la fase cristalina del polímero que se forma al solidificar. Aquellas modificaciones del diseño molecular que implican la incorporación de grupos rígidos o polares, ramificaciones, etc., forma parte de la investigación de nuevas poliamidas con propiedades especiales.

1.3.5 Estructura de los polímeros

El tamaño y la forma de los monómeros y el modo en que se empaquetan y se disponen en el material sólido final determinan, de forma significativa, las propiedades mecánicas y las características del procesado de los polímeros.

1.3.5.1 Estructura química

Los átomos de carbono que constituyen la cadena principal de presentan una configuración sp^3 , por lo tanto, sus orbitales se dispondrán formando un tetraedro en torno al átomo de carbono y el ángulo de enlace de dos carbonos consecutivos será aproximadamente de 109° . Sin embargo, las fuerzas responsables de la cohesión entre cadenas diferentes pueden ser de naturaleza muy diversa y están fuertemente condicionadas por las características de los átomos y sustituyentes de la cadena principal. La polaridad y el volumen de estos átomos afectaran especialmente a las fuerzas de cohesión entre cadenas, que a su vez determinaran la flexibilidad del material, temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y capacidad de cristalización (T_c) entre otras propiedades.

Un ejemplo de lo antes mencionado es el polietileno (PE), el cual es una molécula no polar, en la que las cadenas se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares débiles tipo London, en consecuencia, el PE es un material blando y tiene una temperatura de fusión relativamente baja.

En contraste el PVC es una molécula polar donde las cadenas se mantiene unidas mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo resultantes de la atracción electrostática de los átomos de cloro de una molécula y los del hidrogeno de otra, lo que resulta en un polímero muy rígido (Beltrán y Marcilla, 2018).

En general cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión entre las cadenas, tanto más rígido resultará el polímero y mayor será la temperatura de fusión en el caso de los polímeros cristalinos o la temperatura de

reblandecimiento en el caso de los polímeros amorfos (Beltrán y Marcilla, 2012).

En las poliamidas las fuerzas de cohesión entre las moléculas son resultado de una combinación de enlaces por puentes de hidrogeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas tipo London, lo que confiere una elevada temperatura de fusión al polímero. La introducción en la cadena de grupos aromáticos aumenta la rigidez de esta; igualmente ocurre con la introducción de grupos voluminosos como sustituyentes de la cadena principal, como es el caso del polipropileno (PP) o del poliestireno (PS).

1.3.5.2 Ramificaciones y entrecruzamiento

Cuando durante las reacciones de polimerización no existen reacciones secundarias se obtienen polímeros lineales, no ramificados, pero bajo ciertas condiciones de polimerización, se pueden obtener ramificaciones que pueden ser cortas, largas o generar entrecruzamientos como se muestran en la fig. 6 (Beltrán y Marcilla, 2018).

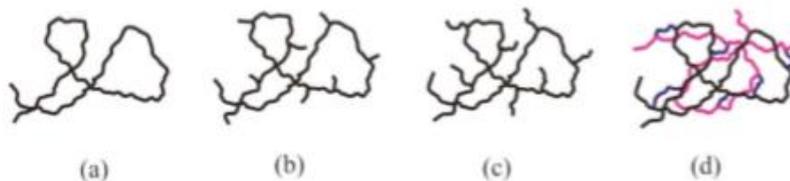


Figura 6: a) Polímero lineal sin ramificaciones, b) con ramificaciones cortas, c) con ramificaciones largas y d) polímero entrecruzado. Imagen tomada de Beltrán y Marcilla, 2018.

Cuando unas cadenas se unen con otras vecinas a través de otras cadenas de igual o diferente naturaleza se llega a obtener una red tridimensional y el polímero se hace insoluble y no funde, se habla entonces de polímeros entrecruzados o reticulados. Para lograr la formación de la red tridimensional es necesario que cada molécula se una en dos o más puntos a otras moléculas.

Estas estructuras lineales con o sin ramificaciones y polímeros entrecruzados corresponden con dos grupos de materiales termoplásticos y termoestables. Los materiales termoplásticos son básicamente polímeros lineales no entrecruzados, pudiendo hacerse fluidos por calentamiento y tomar una forma determinada, la cual mantienen una vez fríos. Este proceso de calentamiento toma de forma y enfriamiento puede repetirse, en principio indefinidamente (considerando, que no tienen lugar procesos de descomposición térmica); son por tanto reciclables.

Por otro lado, los materiales termoestables, debido a su estructura entrecruzada, no funden y son insolubles. En la práctica, para poder dar forma a estos materiales se parte de un intermedio (plástico termo-endurecible) que todavía es capaz de fundir, teniendo lugar la polimerización y el entrecruzamiento en el propio proceso de toma forma (Beltrán y Marcilla, 2012).

1.3.5.3 Configuración

La configuración es el orden en el espacio de los sustituyentes alrededor de un átomo particular. La configuración resultante cuando todos los grupos sustituyentes de la cadena principal quedan por encima o por debajo del plano de la cadena principal se llama isotáctica, si los grupos sustituyentes quedan alternadamente por encima y por debajo del plano la configuración se denomina sindiotáctica, mientras que la secuencia aleatoria corresponde a una configuración atáctica. El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material, por ejemplo, el polipropileno isotáctico es un polímero semicristalino comercial que se utiliza como plástico y como fibra, mientras que el atáctico es amorfo, tipo cera, sin consistencia para su uso como material plástico.

1.3.6 Estructura física

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas o desordenadas de los polímeros respectivamente. En estado sólido algunos polímeros son completamente amorfos otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con

capacidad de cristalizar, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semi-cristalino.

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las regularidades ocasionales, tales como ramificaciones de la cadena o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes (Beltrán y Marcilla, 2012).

1.3.7 Características de polímeros

A pesar de que los polímeros presentan grandes diferencias en su composición y estructura, hay ciertas propiedades comunes a todos ellos y que los distinguen de otros materiales, entre ellas se encuentra la densidad, la conductividad térmica y eléctrica.

El rango de densidades de los polímeros es relativamente bajo y se extiende desde 0.9 hasta 2.3 g/cm³, entre los polímeros de menor densidad y mayor consumo se encuentran el PE y PP, ambos materiales con una densidad menor a la del agua. Esta densidad tan baja se debe a que los átomos que los componen son ligeros (básicamente C y H, en algunos casos O, N o alógenos), por otro lado, las distancias medias entre átomos dentro de los polímeros son relativamente grandes. Una densidad tan baja permite que los polímeros sean materiales fáciles de manejar, por otra parte, supone una gran ventaja en el diseño de las piezas en las que el peso es una limitación.

En cuanto a la conductividad térmica y eléctrica es sumamente bajo, los metales, por ejemplo, presentan conductividades térmicas dos mil veces mayores que los polímeros. Esto se debe a la ausencia de electrones libres en el material polimérico, sin embargo, la baja conductividad térmica resulta un inconveniente durante la transformación de ciertos polímeros ya que el calor necesario para su transformación se absorbe muy lentamente y la eliminación del calor durante la etapa de enfriamiento resulta igualmente costosa, a pesar

de esto, esta misma propiedad de baja conductividad se convierte en una ventaja de amplia aplicabilidad, empleando a los polímeros como materiales aislantes en diversas industrias.

Otras características afines a la mayoría de los polímeros que no contiene aditivos son sus propiedades ópticas, ya que por lo general son translucidos, aunque esta propiedad está fuertemente influenciada por la cristalinidad del material. Los polímeros amorfos son transparentes, mientras que los cristalinos son opacos; esto se debe a que las zonas cristalinas dispersan la luz, evitando así su libre transmisión, por el contrario, en los polímeros amorfos el empaquetamiento aleatorio de sus moléculas no causa una importante difracción de la luz, permitiendo una buena transparencia y una transmitancia a la luz que puede ser superior al 90 %.

Así como el grado de transmitancia, otro propiedad relacionada con el tipo de empaquetamiento molecular de los polímeros, es la resistencia química, siendo los polímeros cristalinos más resistentes a los disolventes ya que estos pueden atacar ligeramente la superficie del polímero pero las grietas producidas no se propagan una vez que llegan a las zonas cristalinas; lo contrario paso con los polímeros amorfos ya que los disolventes atacan la estructura polimérica generando grietas que se extienden por todo el polímero.

1.3.7.1 Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

En el estado líquido o fundido las moléculas del polímero se encuentran por lo general ovilladas y enmarañadas si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación. En una situación de este tipo el volumen no ocupado (volumen libre) asociado con cada molécula es alto. En las moléculas reales, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos (Beltrán y Marcilla, 2012).

A temperaturas elevadas los polímeros termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra, en esta situación el volumen libre asociado a las moléculas es grande y por tanto el volumen específico también lo será. Para

que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica y en las condiciones descritas hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento, y el volumen específico disminuye gradualmente.

De acuerdo con las leyes de la termodinámica, cuando se alcanza una temperatura determinada todos los sistemas tienden a ordenar sus moléculas formando redes cristalinas sólidas. El polímero a) es un material con capacidad de cristalizar y presenta una temperatura de cristalización, T_c , a la que se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una temperatura de fusión, T_m , muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al fundido, en el caso del polímero amorfo b) se puede observar la disminución del volumen específico que se produce de forma gradual con la temperatura, ver fig. 7.

En estos polímeros existe una temperatura, la temperatura de transición vítrea, T_g , a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades, a temperaturas por encima de la T_g segmentos relativamente grandes de 10 o 50 unidades de repetición se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos, logrando modificar su conformación, mientras que por debajo de esta temperatura los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños, impidiendo una reorganización (Beltrán y Marcilla, 2012).

Por debajo de la temperatura de transición vítrea (estado vítreo), los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia. Mientras que por encima de su T_g los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros.

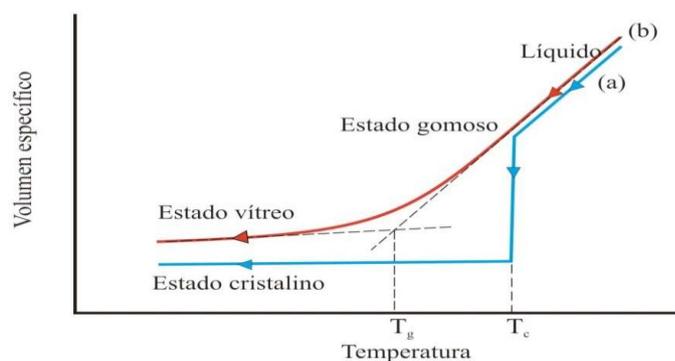


Figura 7: Relación entre la temperatura y el volumen específico. a) Polímero con características cristalinas y b) Polímero con características amorfas. Imagen tomada de Beltrán y Marcilla,2018.

1.3.7.2 Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

Durante el procesado los polímeros se comportan de forma bastante diferente dependiendo de si tienen capacidad para cristalizar o no. Igualmente, algunas propiedades del producto final están fuertemente influenciadas por el grado de cristalinidad alcanzado por el material.

Los polímeros cristalinos contienen regiones amorfas además de las cristalinas. Cuando estos materiales se calientan en principio se consigue un reblandecimiento debido a la movilidad que adquieren gradualmente las moléculas de las regiones amorfas, si bien las moléculas que se encuentran en la región cristalina siguen en estado sólido. Cuando se alcanza el punto de fusión de los cristales la estructura colapsa y todas las cadenas adquieren gran movilidad. El procesado de los materiales cristalinos debe, por tanto, realizarse por encima del punto de fusión. Por el contrario, en el caso de los polímeros amorfos el procesado debe realizarse por encima de la temperatura de transición vítrea, sin embargo, en este caso el reblandecimiento es gradual. Los grandes grupos de moléculas adquieren movilidad y el polímero se convierte en gomoso y a mayores temperaturas fluye con más facilidad relativa (Beltrán y Marcilla, 2012).

1.3.8 Caracterización de polímeros

El motivo principal para la determinación de la estructura de los polímeros es para relacionar el funcionamiento con sus propiedades y con su estructura. Si se caracteriza completamente un polímero y sus propiedades son conocidas, es posible optimizar y controlar la polimerización para obtener mejores propiedades a partir de su sistema químico (Seidel, 2008). Las

principales herramientas para la caracterización de polímeros se pueden dividir en espectroscópicas, físicas, propiedades térmicas, propiedades mecánicas y fisicoquímicas.

1.3.8.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una de las herramientas, comúnmente más usadas para el estudio de los polímeros. El método IR es rápido y sensible, sus técnicas de muestreo son fáciles, la operación del equipo es simple, así como el servicio y mantenimiento (Pethrick, 2000).

Esta técnica se basa en los movimientos vibracionales de las moléculas, cada molécula tiene un punto de vibración resonante, análogo a la resonancia de estructuras mecánicas. Por lo tanto, la radiación electromagnética que incide en un material es absorbida únicamente en frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares, por lo que, si se grafica la intensidad de radiación transmitida contra la frecuencia, se obtienen las bandas de absorción del material (espectro de absorción).

Los parámetros de las bandas características, medidos en espectroscopia IR son: frecuencias (energía), intensidad (carácter polar), forma de la banda y la polarización de varios modos, esto es, la dirección de transición-momento del sistema molecular.

Dado que los niveles de energía vibracional son diferentes para cada molécula (y sus isómeros), el espectro IR se puede considerar como la huella digital de la molécula. La escala de número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbida (Serrano, 2012). Los números de onda característicos de algunos grupos funcionales se presentan en la tabla 1.

Grupo	Intervalo de frecuencia (1/cm)
Vibraciones por estiramiento C-H	
=C-H	3280-3340
=C-H	3000-3100
C-CH ₃	2872,2962 (+/- 10)
O-CH ₃	2815-2832
N-CH ₃ (aromático)	2810-2820
N-CH ₃ (alifático)	2780-805
CH ₂	2853,2926 (+/- 10)
CH	2880-2900
Vibraciones por estiramiento C=O	
No conjugado	1700-1900
Conjugado	1590-1750
Amidas	1650
Vibraciones flexionantes C-H	
CH ₂	1405-1465
CH ₃	1355-1395, 1430-1470

Tabla 1: Números de onda característicos de grupos funcionales.

1.3.8.2 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido, (DSC, de sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una de referencia se miden como una función de la temperatura. Gracias a esta técnica se determinan los procesos endotérmicos y exotérmicos, cristalizaciones, pureza de compuestos, entalpías de reacción, reacciones de polimerización o despolimerización, degradaciones y lo que es más importante en polímeros las entalpías de fusión y transiciones vítreas, ver fig.8.

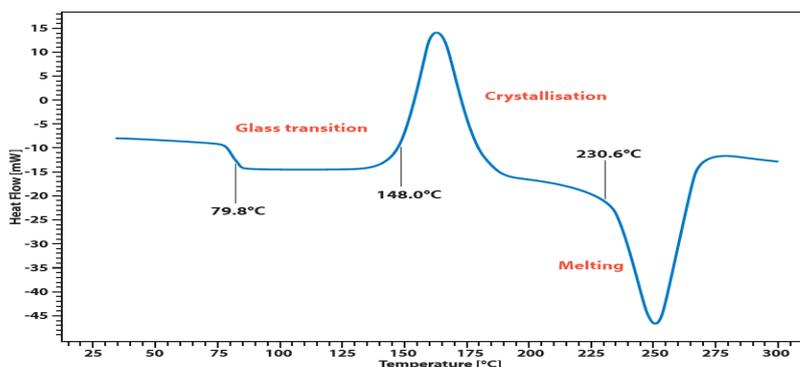


Figura 8: Representación de las señales típicas en un termograma, (termograma de granulado de PET). Imagen tomada de : <https://www.linseis.com/es/productos/calorimetria-diferencial-de-barrido/chip-dsc-10/>

El funcionamiento básico del DSC radica en mantener las temperaturas de los crisoles (muestra y referencia) a la misma temperatura y estudiar la energía (endotérmica o exotérmica) necesaria para ello y los cambios entálpicos (el cálculo de la entalpía de las reacciones endotérmicas o

exotérmicas se determinan por la integración del área del pico de energía) (Aresti, 2019).

1.4 Monómeros

1.4.1 Ácido tartárico

El ácido tartárico o ácido dihidroxi-succínico, es un compuesto orgánico polifuncional, cuyo grupo funcional principal es el carboxilo (ácido carboxílico), es un ácido dihidroxidi-carboxílico de fórmula molecular ($C_4H_6O_6$), masa molar de 150.087 umas y con un punto de fusión de 168-170 °C, ver fig 9.

La obtención del ácido tartárico se remonta al año 1769, donde el químico Carl Wilhelm Scheele, realizó por primera vez el aislamiento del ácido considerándolo un ácido débil, se encuentra en gran número de vegetales, pero con más abundancia en la cascara de las uvas. Los dos carbonos secundarios son asimétricos y equivalentes, pues ambos están unidos a radicales idénticos (-COOH, -H, -OH, -CHOH·COOH) por lo que sólo existen dos formas ópticamente activas y dos inactivas, una, el ácido tartárico racémico, mezcla de las dos variedades activas y otra, el ácido mesotartárico, inactivo por compensación intramolecular, pues en la estructura de la molécula, una mitad es simétrica de la otra mitad (meso compuestos) (Blouin, J. 2012).

Todas las variedades son sólidas, cristalinas, incoloras y muy solubles en agua y en alcohol. El ácido dextro-tartárico, se encuentra en las uvas en forma de tartrato ácido de potasio (crémor tártaro) que precipita en la fermentación del mosto y del que se obtiene el ácido. Por reducción con ácido iodhídrico se forma primero ácido málico y finalmente ácido succínico. El ácido levo-tartárico, se obtiene a partir del racémico por desdoblamiento químico de sus sales con bases activas (cinconina), o mediante separación bioquímica por

destrucción de la forma dextrógira por los esquizomicetos según los estudios iniciados por Pasteur que fue el primero que demostró que el ácido racémico era una mezcla de las dos formas activas. El ácido DL-tartárico, o racémico se forma al obtener químicamente al ácido tartárico a partir del dibromosuccinato de plata o del glioxal por intermedio de su dicianhidrina ($R_2C(OH)CN$). Los oxidantes lo transforman fácilmente, pues reduce la disolución amoniacal de nitrato de plata dando espejo de plata; los productos de su oxidación son ácido dihidroximaleico, glioxal y ácido oxálico. El ácido tartárico se utiliza en tintorería, junto con sus sales (importante el crémor tártaro o tartrato ácido de potasio), como mordiente, en la industria de la alimentación para la preparación de limonadas y bebidas efervescentes y en medicina, en forma de tartrato de potasio y antimonilo (Beyer y Walter, 1987).

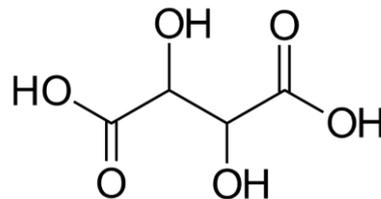


Figura 9: Representación estructural del ácido tartárico (estructura enlace-linea)

1.4.2 Dianhídrido de ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico

El dianhídrido de ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, dianhídrido piromelítico o PMDA es un compuesto orgánico de fórmula $C_{10}H_2O_6$, ver fig. 10, perteneciente a un grupo de compuestos obtenidos del pirolizado de la bencina; es un polvo blanco higroscópico cristalino de olor característico, su masa molar es de 218.1 umas y su punto de fusión es de 286-287° C. Este se obtiene a partir de la oxidación de metilbenzenos, la cual puede ocurrir en fase gaseosa entre 350-550° C con oxígeno o aire en presencia de catalizadores de V_2O_5 modificados o también fase líquida. Como medio oxidante se emplea ácido nítrico diluido (aproximadamente del 7%) a 170-190° C (proceso bergwerksverband) o aire con catalizadores de Mn y Br en ácido acético (proceso Amoco).

La capacidad mundial de producción es de unas 1000 a 1500 toneladas al año y han adquirido una gran importancia en investigaciones de DuPont, pues son moléculas importantes para la obtención de poliamidas muy

resistentes al calor, por ejemplo, láminas Kapton, obtenidas de dianhídrido piromelítico y 4,4'-diaminodifenileter (Weissemel y Arpe, 1991).

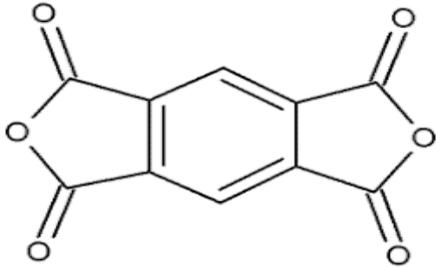


Figura 10: Representación estructural del Dianhídrido piromelítico (estructura enlace-línea).

1.4.3 Benzofenona

El dianhídrido benzofenona 3,3,4,4 tetracarboxílico o BTDA, ver fig. 11, es un compuesto orgánico de fórmula $C_{17}H_6O_7$, es un polvo fino de color amarillo, su masa molar es de 322.23 u.m.a. y su punto de fusión es de 218-222° C. Este se obtiene a partir de la benzofenona es cual es un compuesto importante en fotoquímica orgánica, perfumería y como reactivo en síntesis orgánicas; también puede ser obtenido a partir de anhídrido ftálico, el cual se descubre en 1836 por Auguste Laurent, y se obtiene por oxidación catalítica del orto-xileno y naftaleno (proceso de Gibbs para el anhídrido ftálico). Al igual que el PMDA el dianhídrido benzofenona 3,3,4,4 tetracarboxílico tiene relevancia en la síntesis de poliamidas y la obtención de resinas (Materon y Pérez, 2015).

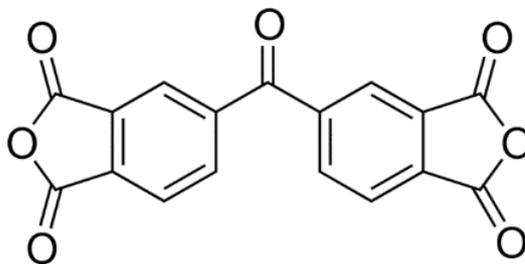


Figura 11: Representación estructural del dianhídrido benzofenona 3,3,4,4 tetracarboxílico (estructura enlace-línea).

Capítulo 2

Objetivos y justificación

2.1 Justificación del problema

Con la constante evolución de las tecnologías aplicadas a casi cualquier ámbito de la vida, también ha surgido una creciente necesidad de la producción de nuevos materiales; tal es el caso de los polímeros termoestables, los cuales, (como se menciona en la lista expedida por el Foro Económico Mundial en su edición 2015²) son una de las tecnologías de amplio interés científico e industrial, con múltiples aplicaciones de uso tanto en Medicina, en la industria Farmacéutica y de la construcción.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Realizar la síntesis de una poliamida con características de estabilidad térmica y mecánica deseables.

2.2.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar la funcionalización de los monómeros dianhídrido piromelítico y dianhídrido de benzofenona-3,3',4,4'tetracarboxílico a utilizar para la síntesis de la poliamida.

² <https://www.weforum.org/es/agenda/2015/03/las-10-tecnologias-emergentes-de-2015>

- b) Realizar la caracterización del polímero obtenido mediante espectroscopia IR y calorimetría diferencial de barrido y espectrofotometría UV-visible.

Capítulo 3

Metodología

3.0 Material y método

3.1 Reactivos, materiales y equipos

3.1.1 Cloruro de tionilo SOCl_2

El cloruro de tionilo, a temperatura y presión ambiente, es un líquido incoloro o amarillo pálido con un olor acre. Tiene una densidad relativa de 1.676, un punto de fusión de $104.5\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $78.8\text{ }^\circ\text{C}$.

Al encontrarse con el agua, se descompone fácilmente en dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno. Es soluble en benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono. Comienza a descomponerse al calentarse a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con una descomposición completa a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2 Hidróxido de amonio OHNH_4

El hidróxido de amonio es un compuesto de fórmula molecular NH_4OH o H_5NO que se produce por la disolución del gas amoníaco (NH_3) en agua. Por esta razón, recibe los nombres de agua de amoníaco o amoníaco líquido.

Se trata de un líquido incoloro y de un olor muy intenso y agudo, que no es aislable. Estas características tienen una relación directa con la concentración de NH_3 disuelto en el agua; concentración que, de hecho, al

tratarse de un gas, puede abarcar enormes cantidades de este disueltas en poco volumen de agua.

3.1.3 N, N-Dimetilformamida

La N,N-dimetilformamida (o dimetilformida) es un compuesto orgánico de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{N-CHO}$. Comúnmente abreviado como DMF (aunque este acrónimo también se usa a veces para el dimetilfurano), este líquido incoloro es miscible en agua y la mayoría de los componentes orgánicos. El DMF es utilizado como disolvente para reacciones químicas. Es muy utilizado como disolvente de polímeros que presenten alta asociación intermolecular por puentes de hidrógeno, como algunos poliuretanos.

La dimetilformamida pura es inodora, mientras que si está degradada presenta un cierto olor a pescado debido a la impureza de la dimetilamina. Su nombre proviene del hecho de ser un derivado de la formamida, la amida del ácido fórmico. Es un disolvente polar con un alto punto de ebullición. Facilita las reacciones que siguen mecanismos polares, como es el caso de las reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$.

3.1.4 Calorímetro diferencial de barrido

El calorímetro diferencial de barrido (DSC), ver fig. 12; es un instrumento fundamental del análisis térmico. Puede emplearse en muchas industrias para aplicaciones farmacéuticas y poliméricas, en nanomateriales y productos alimenticios. La información generada por estos instrumentos se utiliza para comprender el comportamiento amorfo y cristalino, las transiciones polimórficas y eutécticas, el curado y el grado de curado, y muchas otras propiedades de materiales para el diseño, fabricación y evaluación de productos.



Fig. 12: calorímetro diferencial de barrido (DSC)
Perkin Elmer DSC 7



3.1.5 Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR

El espectrofotómetro FT-IR, ver fig. 13; es un aparato capaz de analizar el espectro de frecuencias característico de un movimiento ondulatorio a una longitud de onda entre 400 y 4 000 cm^{-1} . Este equipo que permite la identificación de grupos funcionales de materiales orgánicos, pinturas y determinadas estructuras de muestras sólidas y líquidas por transmisión espectroscópica de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Fig. 13: Espectrofotómetro FT-IR
IRAfinity-1

3.1.6 Espectrofotómetro UV-vis

El Espectrofotómetro UV-vis, ver fig. 14; es un equipo que permite la determinación cuantitativa de compuestos absorbentes de radiación electromagnética en solución, para longitudes de onda comprendidas entre 200 y 1100 nm. Adecuado para la caracterización y análisis de aguas y efluentes

papeleros (DQO, color, hierro, sulfatos, lignina disuelta, etc.), así como la identificación y determinación de aditivos no celulósicos en el papel, almidón, resinas, etc.



Fig. 14: Espectrofotómetro UV-vis SCINCO

3.2 Síntesis del dicloruro de ácido tartárico

Se pesaron 5.0139 g de ácido tartárico y se colocó en un matraz bola de tres bocas, posteriormente se agregaron 20 mL de agua destilada para disolverlo, en un embudo de separación se colocaron 4.9 mL de cloruro de tionilo SOCl_2 , el cual se acoplo a una de las bocas del matraz bola. En otra de las bocas se acoplo un equipo de reflujo conectado a una trampa de NaCl para capturar los gases de HCl y en la última boca se acoplo un termómetro, ver fig 15.



Fig. 15: Equipo montado para la síntesis del Dicloruro de ácido tartárico.

La disolución de ácido tartárico en agua destila se calentó a 95°C y se goteo lentamente el cloruro de tionilo, la reacción se detuvo a los 10 minutos, durante los cuales se notó un burbujeo más intenso que de la ebullición y desprendimiento de gases de HCl; también se notó un cambio en la coloración de la disolución de transparente a un color ámbar. El producto obtenido se muestra en la fig 16.

Comentario [NANM3]: ¿ a los 10 minutos se detuvo la reacción?
qué?

Comentario [NANM4]:



Fig. 16: Producto de reacción de la síntesis del dicloruro de ácido tartárico.

3.2 Síntesis de Diamida de ácido tartárico

Se pesaron 3.805 g del dicloruro de ácido tartárico y se disolvió con 30 mL de DMF en un matraz bola de fondo plano de 250mL. En otro matraz bola de fondo plano se colocaron 11.5 mL de hidróxido de amonio, NH_4OH ; ambos matraces se conectaron con un tubo de vidrio en U previamente doblado, ver fig. 17.

El hidróxido de amonio se calentó a 50°C y se burbujó hacia la disolución de dicloruro de ácido tartárico. A los 15 min de reacción se observó un precipitado blanco y el burbujeo se detuvo a los 20 min. El producto de reacción fue un sólido pulverulento de color blanco, ver fig. 18.



Fig. 17: Equipo montado para la síntesis de la diamida de ácido tartárico.

Fig. 18: Producto de reacción de la síntesis de la diamida de ácido tartárico.

3.3 Síntesis de Diamida de PMDA

Se pesaron 0.7636 g de PMDA y se disolvió con 20 mL de DMF en un matraz bola de fondo plano de 250mL. En otro matraz bola de fondo plano se colocaron 2.0 mL de hidróxido de amonio NH_4OH , ambos matraces se conectaron con ayuda de un tubo de vidrio en U ver fig. 19. El hidróxido de amonio se calentó a 50°C y se burbujeó hacia la disolución de PMDA en DMF, a los 5 min de reacción se notó un precipitado blanco y el burbujeo se detuvo a los 7 min de reacción, el producto de reacción se observa en la fig. 20 y 21.



Fig. 19: Equipo montado para la síntesis de la diamida de PMDA.



Fig. 20: Producto de la reacción de síntesis de la diamida de PMDA después de ser filtrado.

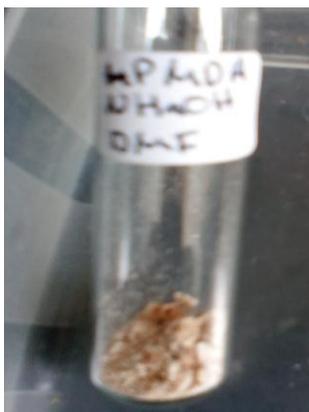


Fig. 21: Producto de la reacción de síntesis de la diamida de PMDA después de ser secado.

3.4 Síntesis de diamida de Benzofenona

Se pesaron 1.13068 g de Benzofenona y se disolvió con 20 mL de DMF en un matraz bola de fondo plano de 250mL. En otro matraz bola de fondo plano se colocaron 2.0 mL de hidróxido de amonio NH_4OH ; ambos matraces se conectaron con ayuda de un tubo de vidrio en U ver fig.22. El hidróxido de amonio se calentó a 50°C y se burbujeó hacia la disolución de PMDA en DMF. A los 5 min de reacción se observó la formación de un precipitado blanco y el burbujeo se paró a los 7 min de reacción, ver fig. 23.



Fig. 22: Equipo montado para la síntesis de la diamida de Benzofenona.



Fig. 23: Producto de la reacción de síntesis de la diamida de Benzofenona después de ser secado.

3.5 Síntesis del Terpolímero 1

Se pesaron 0.7382 g de PMDA y 1.0921 g de benzofenona, los cuales se disolvieron con 20 mL de DMF en un matraz bola tres bocas. La Diamida de ácido tartárico se disolvió en 10 mL de DMF y se colocó en un embudo de separación, el cual se acopló a una de las bocas del matraz bola; en las otras dos bocas se acoplaron un equipo de reflujo y un termómetro respectivamente.

La disolución de PMDA y benzofenona en DMF se calentó a 105° C y posteriormente la disolución de diamida de ácido tartárico se agregó por goteo y se dejó reaccionar a reflujo durante 24 h, ver fig. 24 y 25.



Fig. 24: Equipo montado para la síntesis del Terpolímero 1.



Fig. 25: Producto de la reacción de síntesis del Terpolímero 1.

3.6 Síntesis del Terpolímero 2

Se pesaron 0.7382 g de Diamida de PMDA y 1.0921 g de Diamida de Benzofenona, los cuales se disolvieron con 30 mL de DMF en un matraz bola tres bocas. El dicloruro de ácido tartárico se disolvió en 10 mL de DMF y se colocó en un embudo de separación, el cual se acopló a una de las bocas del matraz bola; en las otras dos bocas se acoplaron un equipo de reflujo y un termómetro respectivamente, ver fig 26.

La disolución de Diamida de PMDA y Diamida de Benzofenona en DMF se calentó a 105° C y posteriormente la disolución de dicloruro de ácido tartárico se agregó por goteo y se dejó reaccionar a reflujo durante 3 h al notarse el cambio de coloración de amarillo a marrón, el producto de reacción puede verse en la fig. 27.



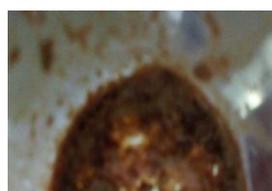
Fig. 26: Equipo montado para la síntesis del Terpolímero 2.



Fig. 27: Producto de la reacción de síntesis del Terpolímero 2.

3.7 Síntesis copolímero PMDA + Diamida de ácido tartárico

Se pesaron 1.4678 g de PMDA y 0.9971 g de Diamida de ácido tartárico; el PMDA se disolvió en 25 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas. La diamida de ácido tartárico se disolvió en 10 mL de DMF y se colocó en un embudo de separación, el cual se acopló a una de las bocas del matraz bola;



en las otras dos bocas se acoplaron un equipo de reflujo y un termómetro respectivamente. La disolución de PMDA en DMF se calentó a 105° C y posteriormente la disolución de Diamida de ác. tartárico se agregó por goteo y se dejó reaccionar a reflujo durante 5 h, ver fig. 28 y 29.

Fig. 28: Equipo montado para la síntesis del copolímero PMDA + Diamida de ácido tartárico.

Fig. 29: Producto de la reacción de síntesis del copolímero PMDA + Diamida de ácido tartárico.

3.8 Síntesis de copolímero Benzofenona + Diamida de ácido tartárico

Se pesaron 1.997 g de Benzofenona y 0.9179 g de diamida de ácido tartárico; el PMDA se disolvió en 25 mL de DMF en un matraz bola de dos bocas. La diamida de ácido tartárico se disolvió en 10 mL de DMF y se colocó en un embudo de separación, el cual se acoplo a una de las bocas del matraz bola; en la otra boca se acopló un equipo de reflujo. La disolución de benzofenona en DMF se calentó a 105° C y posteriormente la disolución de diamida de ácido tartárico se agregó por goteo y se dejó reaccionar a reflujo durante 5 h, ver fig. 30 y 31.

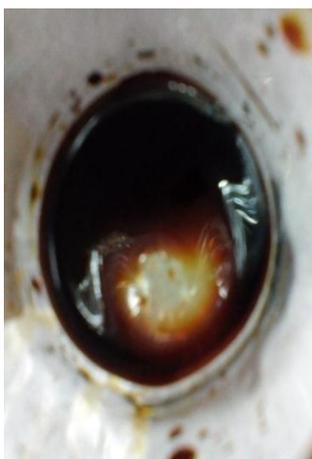


Fig. 30: Equipo montado para la síntesis del copolímero Benzofenona + Diamida de ácido tartárico.

Fig. 31: Producto de la reacción de síntesis del copolímero Benzofenona + Diamida de ácido tartárico

3.9 Síntesis copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ácido tartárico

Se pesaron 1.159 g de diamida de PMDA y 1.0 g de dicloruro de ácido tartárico; el PMDA se disolvió en 30 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas. El dicloruro de ácido tartárico se disolvió en 10 mL de DMF y se colocó en un embudo de separación, el cual se acoplo a una de las bocas del matraz bola; en las otras dos bocas se acoplaron un equipo de reflujo y un termómetro respectivamente. La disolución de diamida de benzofenona en DMF se calentó a 105° C y posteriormente la disolución de dicloruro de ácido tartárico se agregó por goteo y se dejó reaccionar a reflujo durante 1 h, ver fig. 32 y 33.



Fig. 32: Equipo montado para la síntesis del copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ácido tartárico.



Fig. 33: Producto de la reacción de síntesis del copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ácido tartárico.

3.10 Síntesis de copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ácido tartárico

Se pesaron 1.705 g de Diamida de Benzofenona y 1.0 g de Dicloruro de ácido tartárico; el PMDA se disolvió en 30 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas. El dicloruro de ácido tartárico se disolvió en 10 mL de DMF y se colocó en un embudo de separación, el cual se acoplo a una de las bocas del

matraz bola; en las otras dos bocas se acoplaron un equipo de reflujo y un termómetro respectivamente. La disolución de diamida de benzofenona en DMF se calentó a 105° C y posteriormente la disolución de dicloruro de ácido tartárico se agregó por goteo y se dejó reaccionar a reflujo durante 1 h, ver fig. 34 y 35.



Fig. 34: Equipo montado para la síntesis del copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ácido tartárico.



Fig. 35: Producto de la reacción de síntesis del copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ácido tartárico

3.11 Caracterización fisicoquímica de los polímeros sintetizados

3.11.1 Caracterización por DSC.

Se pesaron 5 mg de cada una de las muestras en capsulas metálicas, ver fig. 36, para DSC con ayuda de una micro-balanza analítica, posteriormente las capsulas fueron selladas con una prensa y posteriormente se colocó cada una de las capsulas en el compartimento del DSC y se procedió a realizarse la determinación una temperatura máxima de 300 ° C.



Fig. 36: Capsulas metálicas para muestras sólidas.

3.11.2 Prueba de disolución en agua destilada

Se pesaron 10 mg de cada una de las muestras (ácido tartárico, dicloruro de ácido tartárico, diamida de ácido tartárico, terpolímero 1, terpolímero 2, copolímero PMDA - diamida de ácido tartárico, copolímero Benzofenona - diamida de ácido tartárico, copolímero diamida de PMDA -

dicloruro de ácido tartárico, copolímero diamida de Benzofenona - dicloruro de ácido tartárico) y se colocó cada una en un tubo de ensayo, posteriormente se agregó 1 mL de agua destilada, ver fig. 37.



Fig. 37: Prueba de disolución en agua destilada.

3.11.3 Caracterización por espectroscopía FT-IR

Se pesaron entre 0.2 y 0.7 mg de cada una de las muestras (los pesos exactos se muestran en la tabla 2) y 95 mg de bromuro de potasio (KBr), la muestra y el bromuro de potasio se pasaron a un mortero de ágata y se pulverizó hasta homogenizar la mezcla; posteriormente se pasaron a sistema de punzones el cual se colocó en una prensa hidráulica para obtener las tabletas para cada una de las muestras y se procedió a realizar la



Fig. 38: Tabletas de bromuro de potasio para el análisis IR de los productos obtenidos.

3.11.4 Caracterización por espectroscopía UV-visible

Se pesaron 10 mg de cada una de las muestras (terpolímero 1, terpolímero 2, copolímero PMDA - diamida de ácido tartárico, copolímero benzofenona - diamida de ácido tartárico) y cada una se transfirió a un matraz volumétrico de 10 mL y se llevó al aforo con agua destilada. Posteriormente se tomó una alícuota de 1.0 mL de cada una de las soluciones y se transfirió cada una a un matraz volumétrico de 10 mL posteriormente se llevaron al aforo con agua destilada. Finalmente se transfirió una alícuota de 1.0 mL de las

Muestra	Muestra en mg	KBr en mg
Acido tartárico	0.260	95
Tabla 2: Pesos de cada una de las muestras utilizadas para el análisis de espectroscopia IR.		
Diamida de ác. tartárico	0.490	95
Diamida de PMDA	0.145	95
Diamida de Benzofenona	0.148	95
PMDA	0.530	95
Benzofenona	0.510	95
Terpolímero 1	0.199	95
Terpolímero 2	0.757	95
Copolímero PMDA + Diamida de ác. tartárico	0.320	95
Copolímero Benzofenona + Diamida de ác. tartárico	0.213	95
Copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ác. tartárico	0.180	95
Copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ác. tartárico	0.216	95

soluciones anteriores a un matraz volumétrico de 5 mL, respectivamente. Obteniendo una concentración final de 20 µg/mL, respectivamente ver fig. 39. Cada muestra se leyó por barrido en el espectroscopio UV-visible a una longitud de onda entre 195-500 nm, ver fig. 40.





Fig. 39: Concentración final de 20 µg/mL

Fig. 40: Espectrofotómetro UV-vis SCINCO

Capítulo 4

Análisis y discusión de resultados

4.1 Funcionalización de los monómeros

4.1.1 Síntesis del dicloruro de ácido tartárico

En la tabla 3 se observa el resumen de la síntesis de Dicloruro de ácido tartárico, el producto de reacción fue un sólido cristalino de color blanco opaco, el cual cambió a color arena después de un proceso de secado de 30 min a 40° C. Dicho producto presentó un punto de fusión menor al del ácido tartárico (168-175 ° C), tal y como puede observarse en los siguientes termogramas ver fig. 41 y 42; Esto concuerda con (Maki y Takeda, 2002), quienes mencionan

que los Cloruros de acilo presentan un p.f. menor al de sus ácidos carboxílicos respectivos, esto se debe a su incapacidad para formar puentes de hidrogeno.

Resumen de reacción síntesis del Dicloruro de ácido tartárico			
Sustancias	Cantidad g- mL	Método	Producto de reacción
Ac. Tartárico	5.0139 g	El ác. Tartárico se disolvió en 20 mL de agua destilada y se calentó a 95°C. El cloruro de tionilo se goteo lentamente. La reacción se detuvo a los 10 min.	
Cloruro de tionilo	4.9 mL		
Agua destilada	20 mL		

Tabla 3: Síntesis del Dicloruro de ácido tartárico

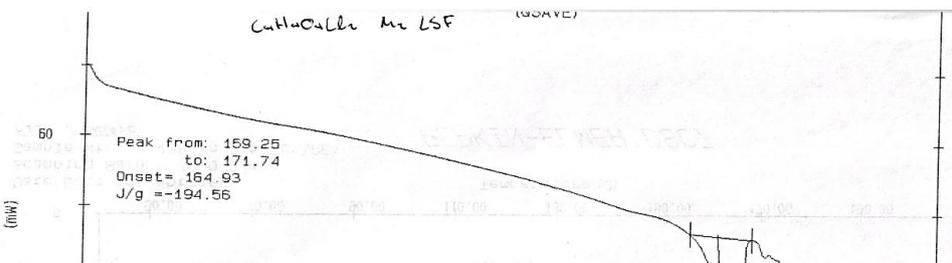
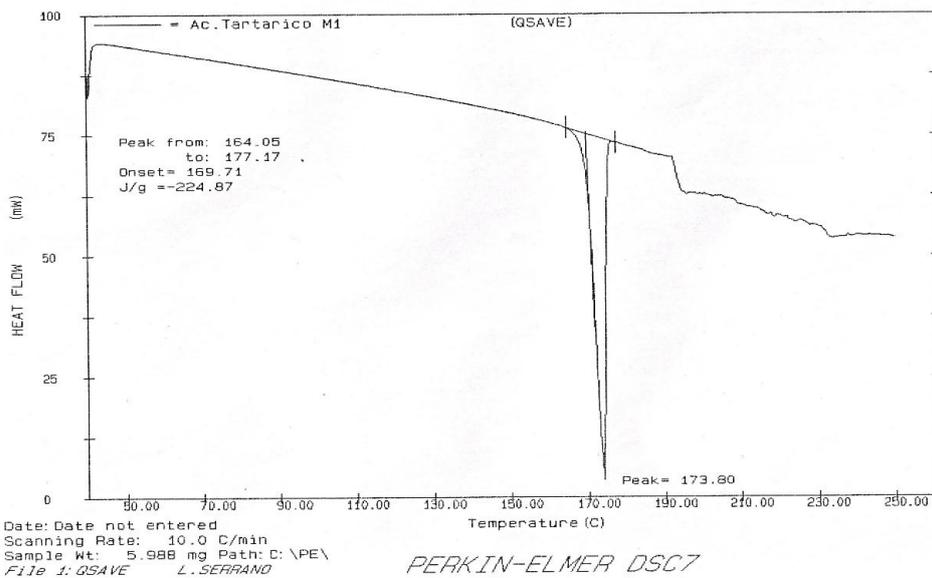


Figura 41: Punto de fusión del Ácido tartárico p.f.= 173.8

Figura 42: Punto de fusión del Dicloruro de ácido tartárico p.f.=168.97° C.

4.1.2 Síntesis de Diamida de ácido tartárico

En la tabla 4 se observa el resumen de la síntesis de Diamida de ácido tartárico, el producto de reacción fue un sólido pulverulento de color blanco brillante. Dicho producto presento un punto de fusión mayor al del ácido tartárico y al del dicloruro de ácido tartárico 234.40 ° C), tal y como puede observarse en el siguiente termograma, ver fig. 43; esto con cuerda con lo encontrado en la literatura, en la cual se menciona que las amidas presentan un punto de fusión elevado respecto al ácido o al cloruro de ácido correspondiente (Ramírez et al, 2013).

Resumen de reacción síntesis de Diamida de ácido tartárico			
Sustancias	Cantidad g-mL	Método	Producto de reacción

C4H4O4Cl2	3.805 g	Se disolvió el C4H4O4Cl2 en 30 mL de DMF en un matraz bola de 50 mL. En otro matraz bola se agregaron 11.5 mL de OHNH4 y ambos tubos se conectaron con un tubo de vidrio. El OHNH4 se calentó a 50°C y se burbujeó hacia el matraz de C4H4O4Cl2.	
OHNH4	11.5 mL		
DMF	30 mL		

Tabla 4: Síntesis de la Diamida de ácido tartárico

Figura 43: Punto de fusión de la Diamida de ácido tartárico p.f.= 235.10° C.

4.1.3 Síntesis de Diamida de PMDA

Al realizar la síntesis de Diamida de PMDA, el producto de reacción fue un sólido pulverulento de color blanco brillante. Dicho producto presentó lo que parece ser un punto de fusión a 187.41 ° C; sin embargo, el pico es muy poco estilizado y pequeño lo cual nos indica que en realidad se trata de un pico exotérmico que puede deberse a un reacomodo de moléculas o una reacción entre materias primas residuales. Su comportamiento térmico se observa en el siguiente termograma, ver fig. 44. En la tabla 5 se presenta el resumen de la reacción.

Resumen de reacción síntesis de Diamida de PMDA			
Sustancias	Cantidad	Método	Producto de

	g-mL		reacción
PMDA	0.76536 g	El PMDA se disolvió en 20 mL de DMF en un matraz bola de fondo plano de 250 mL. En otro matraz bola se colocaron 2 mL de OHNH ₄ , (ambos matraces se conectaron con ayuda de un tubo de vidrio). Se calentó el matraz con OHNH ₄ a 50 °C.	
OHNH ₄	2.0 mL		
DMF	20 mL		

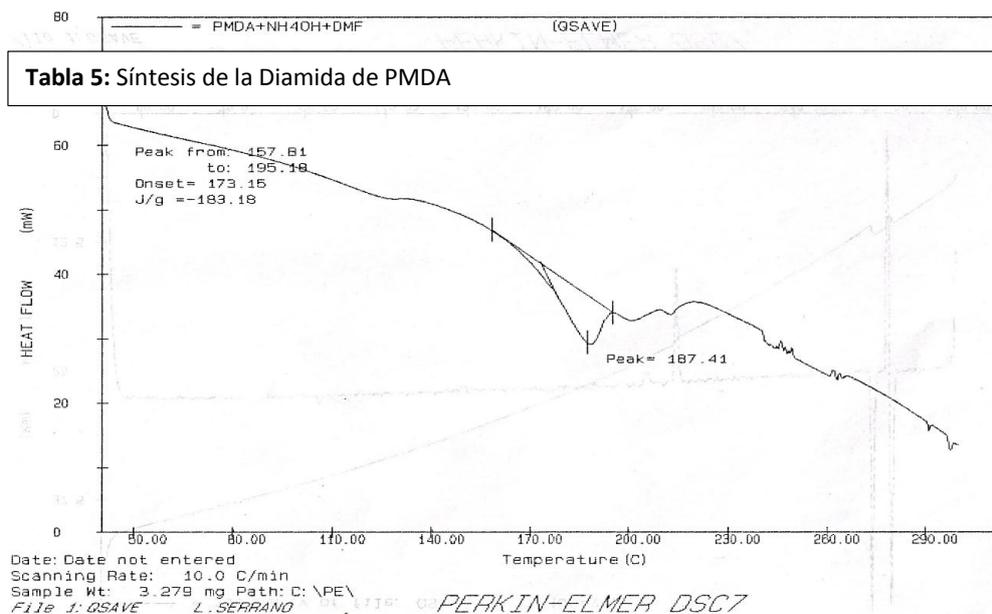


Figura 44: Comportamiento térmico de la Diamida de PMDA.

4.1.4 Síntesis de diamida de benzofenona

En la tabla 6 se observa el resumen de la síntesis de Diamida de Benzofenona, el producto de reacción fue un sólido pulverulento de color café-amarillento. El comportamiento térmico de dicho producto puede observarse en el siguiente termograma, ver fig. 45;

Resumen de reacción síntesis de Diamida de Benzofenona			
Sustancias	Cantidad g-mL	Método	Producto de reacción
C ₁₇ H ₆ O ₇	1.13068 g	La Benzofenona se disolvió en 20 mL de DMF en un matraz bola de fondo plano de	

OHNH₄	2.0 mL	250 mL. En otro matraz bola se colocaron 2 mL de OHNH ₄ , (ambos matraces se conectaron con ayuda de un tubo de vidrio). Se calentó el matraz con OHNH ₄ a 50 °C.
DMF	20 mL	

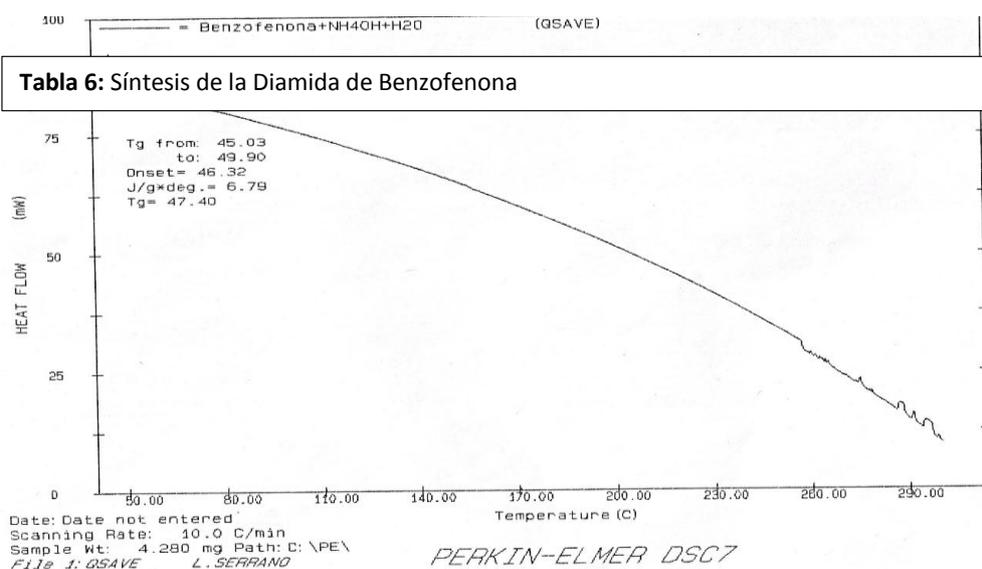


Figura 45: Comportamiento térmico de la Diamida de Benzofenona.

4.2 Síntesis de los terpolímeros

4.2.1 Síntesis del Terpolímero 1

En la tabla 7 se observa el resumen de la síntesis del Terpolímero 1 a partir del PMDA, Benzofenona y la Diamida de ácido tartárico, el producto de reacción fue un semisólido de color café oscuro. Dicho producto presento una Tg a 134.89 °C, tal como se muestra en el siguiente termograma, ver fig. 46; lo que nos da indicios de la obtención de un polímero de alto peso molecular.

Resumen de reacción síntesis de Terpolímero 1			
Sustancias	Cantidad	Método	Producto de

	g-mL		reacción
C4H8N2O4	0.5012 g	La diamida de ác. tartárico se solubilizó en 10 mL de DMF y se puso en un embudo de separación. El PMDA y C17H6O7 en 20 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas, y se llevó a calentamiento a 105°C. El C4H8N2O4 se goteo lentamente y se dejó reaccionar durante 24 h.	
PMDA	0.7383 g		
C17H6O7	1.0921 g		
DMF	30 mL		

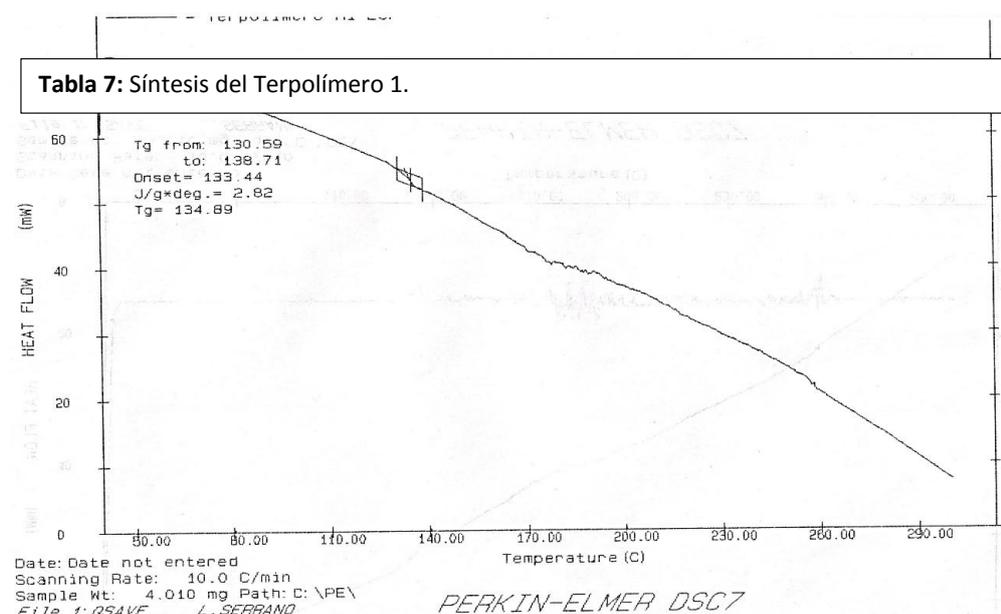


Figura 46: Termograma del Terpolímero 1 con una $t_g=134.89^\circ\text{C}$.

4.2.2 Síntesis del Terpolímero 2

En la tabla 8 se observa el resumen de la síntesis del Terpolímero 2, el producto de reacción fue un sólido pulverulento de color arena claro. Su comportamiento térmico se observa en los siguientes termogramas, ver fig. 47 y 48; se realizaron 2 corridas a 250°C , en la primera corrida se observan picos exotérmicos y en la segunda se observa una t_g a 136.53°C .

Resumen de reacción síntesis de Terpolímero 2			
Sustancias	Cantidad g-mL	Método	Producto de reacción

Dicloruro de ác. tartárico	0.5012 g	El Dicloruro de ác. tartárico se solubilizó en 10 mL de DMF y se puso en un embudo de separación. La Diamida de PMDA y la Diamida benzofenona se disolvieron en 30 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas, y se llevó a calentamiento a 105°C. El Dicloruro de ac. tartárico se goteo lentamente y se dejó reaccionar durante 3 h.	
Diamida-PMDA	0.7383 g		
Diamida-Benzofenona	1.0921 g		
DMF	40 mL		

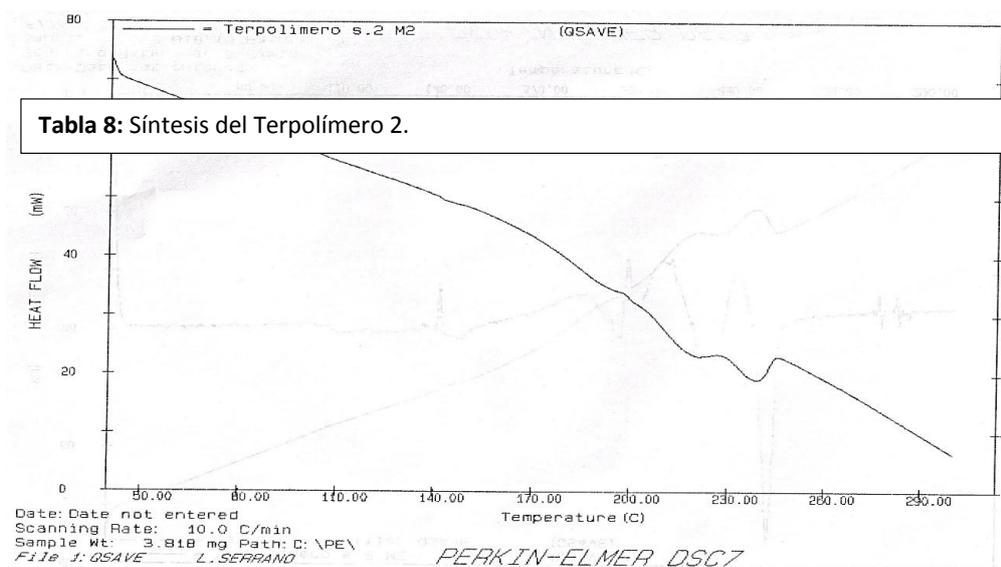


Figura 47: Termograma del Terpolímero 2.

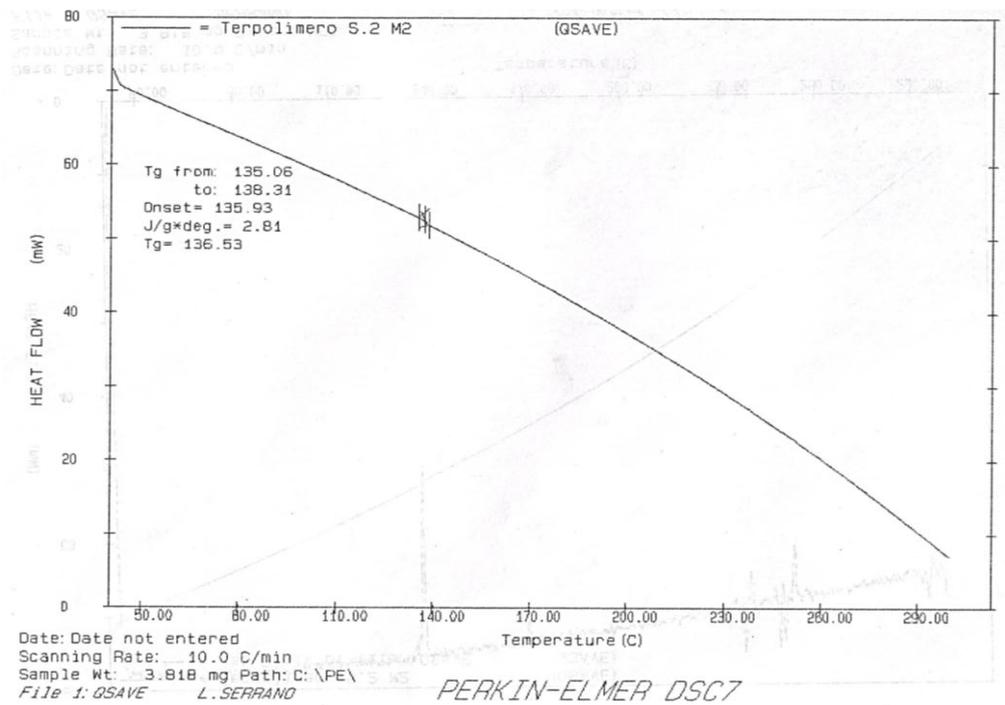


Figura 48: Termograma del Terpolimero 2 tg= 136.53 ° C

4.3. Síntesis de los copolímeros

4.3.1 Síntesis copolímero PMDA + Diamida de ácido tartárico

En la tabla 9 se observa el resumen de la síntesis del Copolímero a partir del PMDA y la Diamida de ácido tartárico, el producto de reacción fue un semisólido granulado de color café oscuro. Dicho producto presento una Tg a 186.33 ° C, tal como se muestra en el siguiente termograma, ver fig. 49.

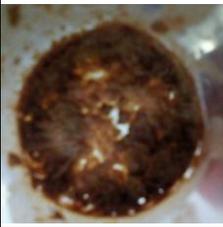
Resumen de reacción de síntesis copolímero PMDA + Diamida de ácido tartárico			
Sustancias	Cantidad g-mL	Método	Producto de reacción
C4H8N2O4	0.9971 g	El PMDA se disolvió en 25 mL de DMF en un matraz bola de 3 bocas. La Diamida de ác. tartárico se disolvió en 10 mL de DMF en un embudo de separación. El contenido del matraz de 3 bocas se llevó a calentamiento a 105°C y la diamida se goteo lentamente.	
PMDA	1.4678 g		
DMF	35 mL		

Tabla 9: Síntesis del copolímero PMDA+ Diamida de ácido tartárico.

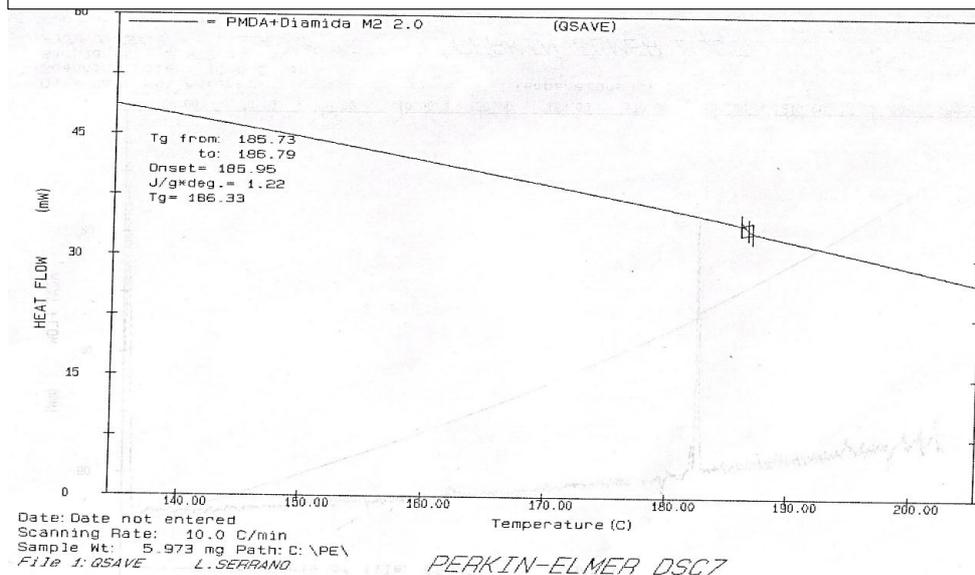


Figura 49: Termograma del Copolímero PMDA + Diamida de ác. Tartárico tg=186.33°C.

4.3.2 Síntesis de copolímero Benzofenona + Diamida de ácido tartárico

En la tabla 10 se observa el resumen de la síntesis del Copolímero a partir de la Benzofenona y la Diamida de ácido tartárico, el producto de reacción fue un semisólido granulado de color café oscuro. Dicho producto presento una Tg a 146.27 ° C, tal como se muestra en el siguiente termograma, ver fig. 50; lo cual da indicios de ser un copolímero de alto peso molecular.

Resumen de reacción síntesis de copolímero Benzofenona + Diamida de ácido tartárico			
Sustancias	Cantidad g-mL	Método	Producto de reacción
C ₄ H ₈ N ₂ O ₄	0.9179 g	La benzofenona se disolvió en 25 mL de DMF en un matraz bola de 3 bocas. La Diamida de ác. tartárico se disolvió en 10 mL de DMF en un embudo de separación. El contenido del matraz de 3 bocas se llevó a calentamiento a 105°C y la Diamida se goteo lentamente.	
C ₁₇ H ₆ O ₇	1.9970 g		
DMF	35 mL		

Tabla 10: Síntesis del copolímero Benzofenona + Diamida de ácido tartárico.

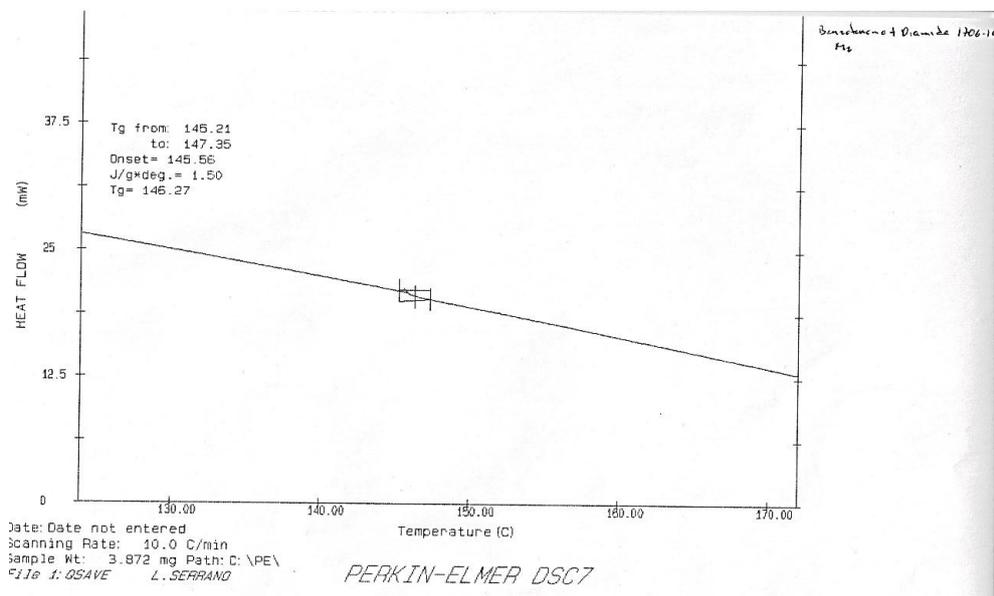


Figura 50: Termograma del Copolímero Benzofenona + Diamida de ác. Tartárico tg=146.27°C.

4.3.3 Síntesis copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ácido tartárico

En la tabla 11 se observa el resumen de la síntesis del copolímero a partir de la diamida de PMDA y el Dicloruro de ácido tartárico, el producto de la reacción fue un semisólido de coloración café claro.

Resumen reacción de síntesis copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ácido tartárico			
Sustancias	Cantidad g-mL	Método	Producto de reacción
Diamida de PMDA	1.159 g	La Diamida de PMDA se disolvió en 30 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas. El dicloruro de ác. tartárico se disolvió en 10 ml de DMF y se colocó en un embudo de separación. La diamida de PMDA en DMF se llevó a calentamiento a 105° C y se goteo lentamente el dicloruro de ác. tartárico.	
Dicloruro de ác. tartárico	1.0 g		
DMF	40 mL		

Tabla 11: Síntesis del copolímero Diamida de PMDA+ Dicloruro de ácido tartárico.

4.3.4 Síntesis de copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ácido tartárico

En la tabla 12 se observa el resumen de la síntesis del copolímero a partir de la diamida de benzofenona y el Dicloruro de ácido tartárico, el producto de la reacción fue un semisólido de coloración arena-clara.

Resumen reacción de síntesis copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ácido tartárico			
Sustancias	Cantida d g-mL	Método	Producto de reacción
Diamida de Benzofenona	1.705 g	La Diamida de Benzofenona se disolvió en 30 mL de DMF en un matraz bola de tres bocas. El dicloruro de ác. tartárico se disolvió en 10 ml de DMF y se colocó en un embudo de separación. La diamida de PMDA en DMF se llevó a calentamiento a 105° C y se goteo lentamente el dicloruro de ác. tartárico.	
Dicloruro de ác. tartárico	1.0 g		
DMF	40 mL		

4.4 Caracterización fisicoquímica de los polímeros sintetizados

4.4.1 Prueba de disolución en agua destilada

Como puede observarse en la tabla 13, los productos derivados del ácido tartárico, así como ambos terpolímeros (terpolímero 1 y Terpolímero 2), fueron muy solubles en agua. En cuanto a los Copolímeros; solo fueron solubles en agua aquellos en los que la ruta de síntesis fue realizada a partir de la funcionalización del ácido tartárico a la diamida correspondiente.

Tabla 12: Síntesis del copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ácido tartárico.

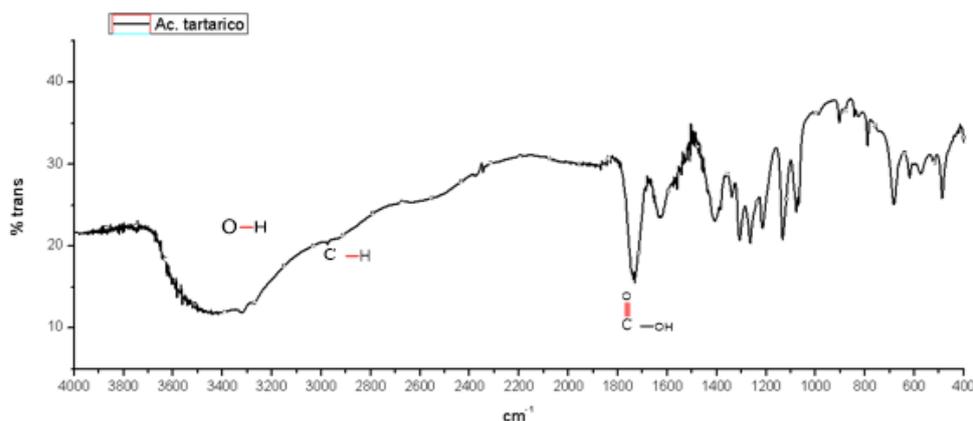
Muestra	Peso en mg	Agua destilada en mL	Soluble
Acido tartárico	10	1	Si
Dicloruro de ác. tartárico	10	1	Si
Diamida de ác. tartárico	10	1	Si
PMDA	10	4	No
Benzofenona	10	4	No
Terpolímero 1	10	1	Si
Terpolímero 2	10	1	Si
Copolímero PMDA + Diamida de ác. tartárico	10	1	Si
Copolímero Benzofenona + Diamida de ác. tartárico	10	1	Si
Copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ác. tartárico	10	4	No
Copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ác. tartárico	10	4	No

Tabla 13: Prueba de solubilidad en agua de cada una de las muestras.

4.4.2 Caracterización por espectroscopía IR

4.4.2.1 Caracterización del ácido tartárico

Al realizar la caracterización por IR del ácido tartárico se pudieron identificar tres señales características de los ácidos carboxílicos ver espectro 1, uno de ellos es el enlace Hidrogeno-Oxigeno, la cual se ve ensanchada debido a los enlaces del tipo puente de hidrogeno, otra de las señales que se identificaron fue en enlace Carbono -Hidrogeno, el cual parece entre 2900 y 3000 cm^{-1} , esta señal es característica cuando el carbono tiene una hibridación sp^3 ; finalmente entre 1710 y 1730 se encuentra la señal del doble enlace Carbono-Oxigeno característica de los ácidos carboxílicos. En la tabla 12 se observan las señales ya mencionadas y algunas otras que son de utilidad para caracterizar ácidos carboxílicos.



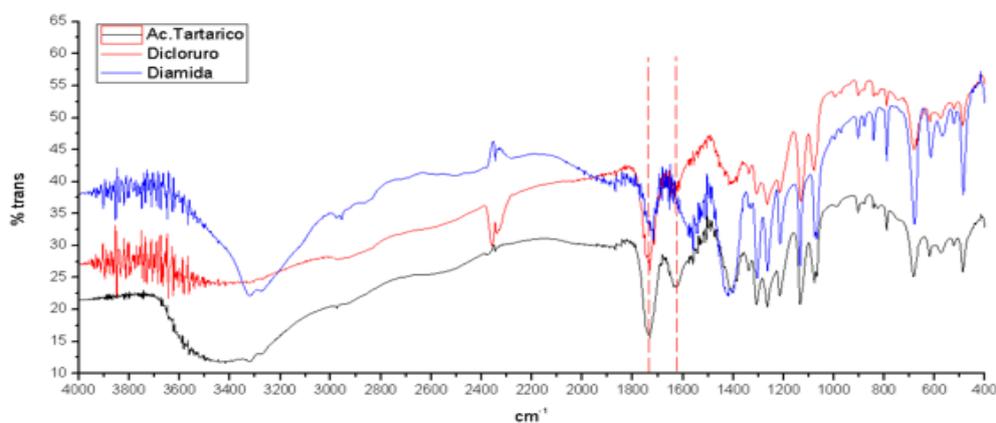
Espectro 1: Espectro IR perteneciente al Ácido tartárico.

Asignación	Rango cm^{-1}
CO-OH	880-960
CH-OH	1000-1125
C=OOH	1710-1730
C-H	2900-3000
O-H	2600-3600

Tabla 14: Asignación de la señal de enlace y longitudes de onda características.

4.4.2.2 Caracterización del Dicloruro de ácido tartárico y Diamida de ácido tartárico

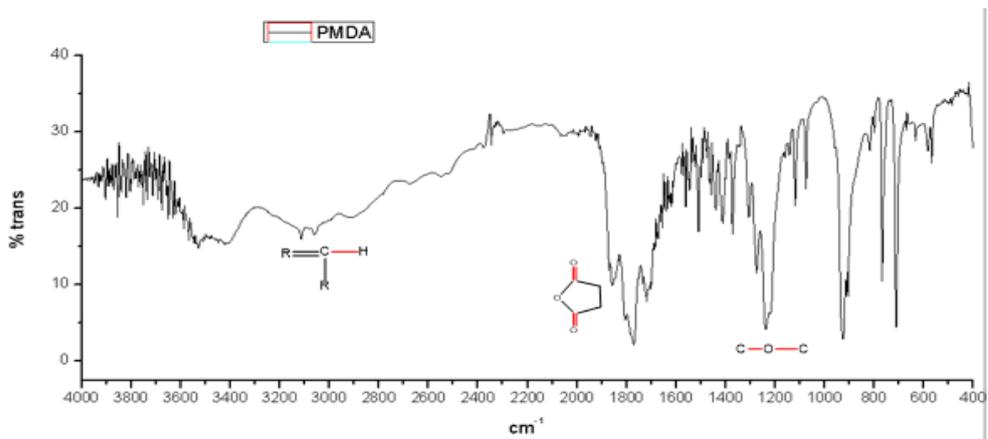
En el espectro número 2 se observa una comparación entre los espectros del ácido tartárico (color negro), el dicloruro de ácido tartárico (color rojo) y la diamida de ácido tartárico (color azul), entre los espectros del ácido y el dicloruro no se presentan diferencias lo que podría significar que la reacción no ocurrió, ya que como puede observarse en lo marcado por las líneas punteadas las señales se traslapan a la misma longitud de onda, sin embargo para poder descartar esto sería necesario realizar un análisis por RMN. Este traslape de señales no se presenta al comparar el ácido tartárico con la diamida, ya que una de las señales se ve ligeramente desplazada hacia la derecha, esto puede deberse al efecto resonante característico de las amidas, este efecto resonante se traduce en un descenso de la constante de fuerza K (Pretsch, *et.al.* 2009), lo cual hace que la señal del carbonilo se desplace un poco hacia la derecha (en este caso la señal se encuentra entre $1500-1600\text{cm}^{-1}$).



Espectro 2: Comparación de los espectros IR del Ácido tartárico (color negro), Dicloruro de ácido tartárico (color rojo) y Diamida de ácido tartárico (color azul).

4.4.2.3 Caracterización de Diamida de PMDA

Se realizó la caracterización del monómero PMDA por FT-IR y se logró identificar diversas señales características de este compuesto ver espectro 3, entre las que destacan la señal del enlace Carbono-Hidrogeno por encima de los 3000 cm^{-1} ; esta señal aparece cuando el carbono tiene una hibridación sp^2 (Pretsch, *et.al.* 2009), así como las señales del estiramiento simétrico y asimétrico del doble enlace Carbono-Oxígeno la cuales aparecen entre 1760 y 1840 cm^{-1} . Otra de las señales características de este compuesto es la de los enlaces Carbono-Oxígeno-Carbono pertenecientes a los éteres la cual se presenta entre los 900 y 1300 cm^{-1} dependiendo del tipo de éter y que en los éteres cíclicos se presenta entre los 1200 - 1300 cm^{-1} (Pretsch, *et.al.* 2009). En la tabla 13 se encuentran las asignaciones de señales y su respectiva longitud de onda.

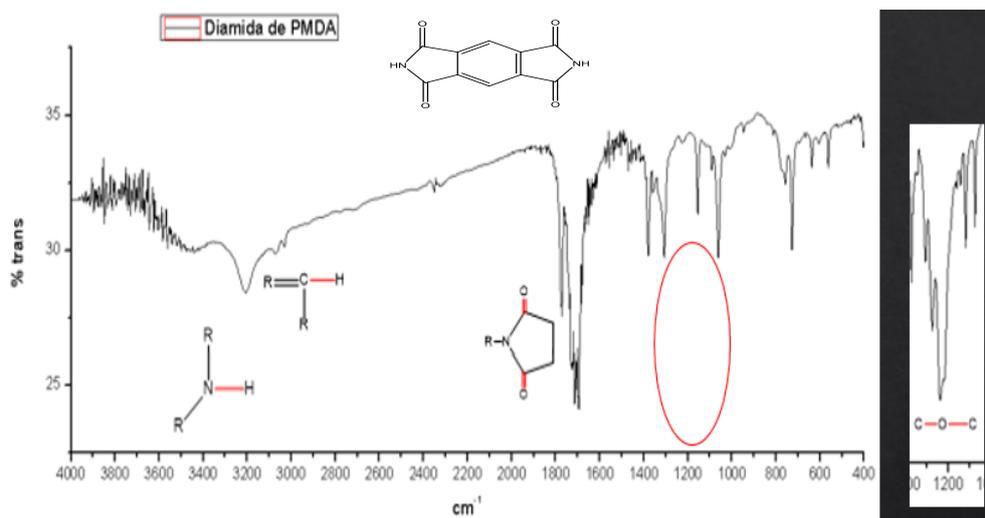


Espectro 3: Espectro IR perteneciente al PMDA.

Asignación	Rango cm^{-1}
C-O-C	920, 900-1300
C=O	920,1760,1810,1840
=C-H	3100

Tabla 15: Asignación de la señal de enlace y longitudes de onda características.

Al realizar la caracterización del producto de síntesis para la obtención de la diamida de PMDA, ver espectro 4, se observó la señal característica de un enlace Nitrógeno-Hidrogeno la cual aparece entre 3200 y 3300 cm^{-1} (Pretsch, *et.al.* 2009), así como un retroceso de las señales de movimiento simétrico y asimétrico de los carbonilos debido al efecto resonante ya antes mencionado. Otro de los hallazgos a tomar en cuenta es la desaparición de la señal de los enlaces Carbono-Oxígeno-Carbono de los éteres cíclicos que sí presenta el PMDA a una longitud de onda de 1200 cm^{-1} . En la tabla 14 se encuentran las asignaciones de señales y su respectiva longitud de onda.



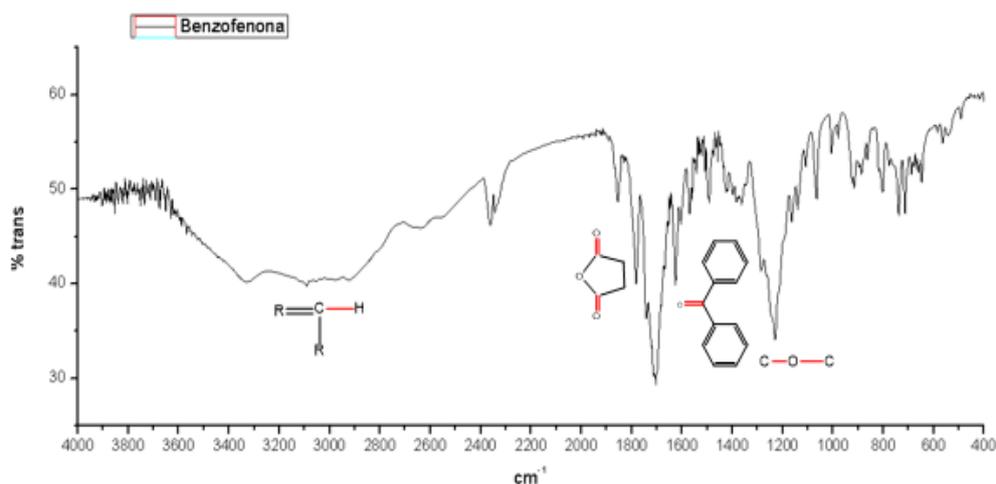
Espectro 4: Espectro IR perteneciente al Diamida de PMDA.

Asignación	Rango cm^{-1}
R'R''N-H	3200-3300
C=O	1690-1800
=C-H	3000-3100

Tabla 16: Asignación de la señal de enlace y longitudes de onda características.

4.4.2.4 Caracterización de Diamida de Benzofenona

En cuanto a la caracterización de la diamida de benzofenona se observa un espectro relativamente similar a la del PMDA y la Diamida de PMDA, ya que ambos monómeros comparten cierta semejanza estructural; por lo que encontramos las mismas señales, ver espectro 5, como son la señal del enlace Carbono-Hidrogeno por encima de los 3000 cm^{-1} (Pretsch, *et.al.* 2009), así como las señales del estiramiento simétrico y asimétrico del doble enlace Carbono-Oxígeno la cuales aparecen entre $1760\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$ y la señal del enlace Carbono-Oxígeno-Carbono pertenecientes a los éteres a 1200 cm^{-1} . En la tabla 15 se encuentran las asignaciones de señales y su respectiva longitud de onda.

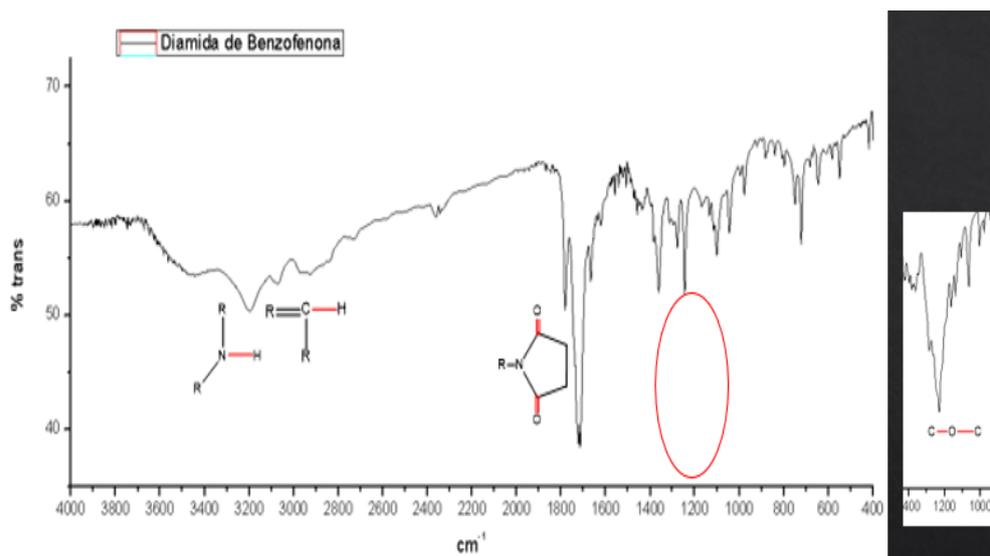


Espectro 5: Espectro IR perteneciente a la Benzofenona.

Asignación	Rango cm^{-1}
C-O-C	920, 900-1300
$\text{Ar}_2\text{-C=O}$	1664
C=O	920,1760,1810,1840
=C-H	300-3100

Tabla 17: Asignación de la señal de enlace y longitudes de onda características.

Al realizar la caracterización del producto de síntesis para la obtención de la Diamida de Benzofenona, ver espectro 6, se observó la señal característica de un enlace Nitrógeno-Hidrogeno, al igual que en el espectro de la Diamida de PMDA; la cual aparece entre $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ (Pretsch, *et.al.* 2009), así como un retroceso de las señales de movimiento simétrico y asimétrico de los carbonilos debido al efecto resonante. De igual manera se observó la desaparición de la señal de los enlaces Carbono-Oxigeno-Carbono de los éteres cíclicos que sí presenta el PMDA a una longitud de onda de 1200 cm^{-1} . En la tabla 16 se encuentran las asignaciones de señales y su respectiva longitud de onda.



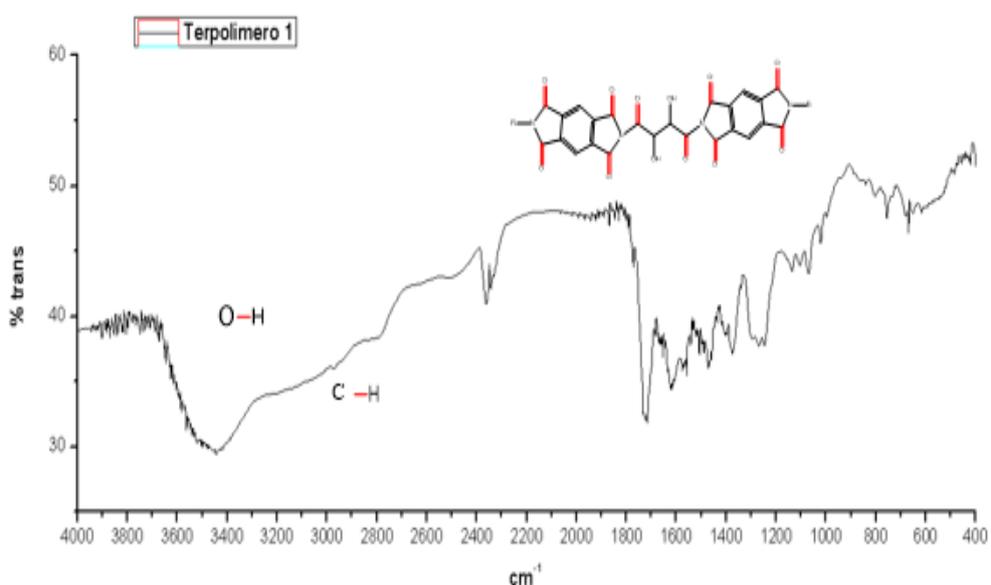
Espectro 6: Espectro IR perteneciente a la Diamida de Benzofenona.

Asignación	Rango cm^{-1}
R'R''N-H	3200-3300
C=O	1690-1800
=C-H	3000-3100

Tabla 18: Asignación de la señal de enlace y longitudes de onda características.

4.4.2.5 Caracterización de Terpolímero 1

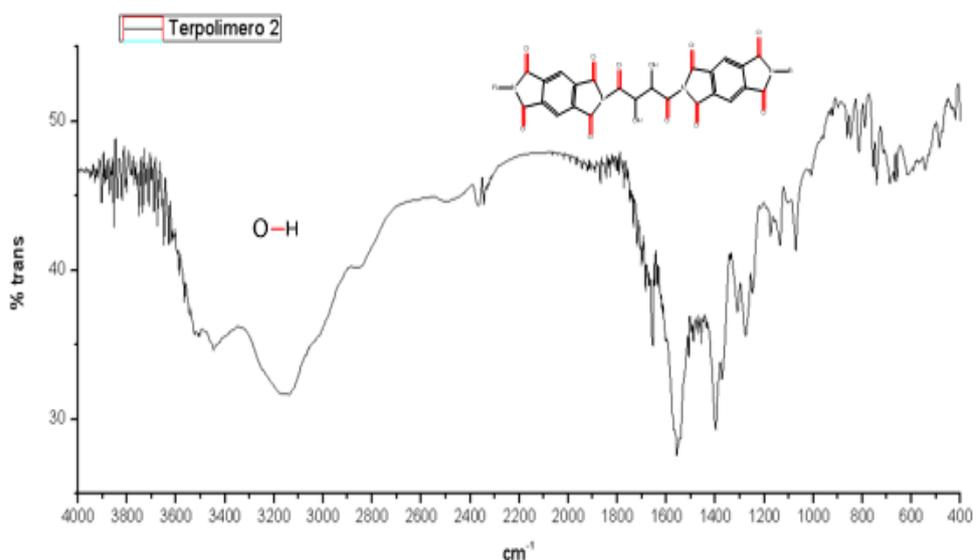
Al realizar la caracterización por FT-IR del terpolímero 1, en la que la que utilizaron como monómeros el PMDA, la Benzofenona y la diamida de ácido tartárico, se obtuvieron un grupo de señales numerosos en la región de los carbonilos, entre los $1500-1800\text{ cm}^{-1}$, ver espectro 7; se notan señales anchas y al ser una molécula rica en enlaces carbonilos, el análisis y la dilucidación de la molécula es complicada, algo que se pudo notar es que las señales se encuentran ligeramente desplazadas a la derecha, esto puede deberse a que la molécula del terpolímero presenta múltiples figuras resonantes a lo largo de la misma. Otra señal de importancia es la que se encuentra entre $2600-3600$ (Pretsch, *et.al.* 2009), la cual es característica de los enlaces Oxígeno-Hidrogeno de los alcoholes la cual se ensancha debido a los puentes de hidrogeno formados por estas moléculas (esto nos da indicios de que dentro de la molécula analizada se encuentra la diamida de ácido tartárico).



Espectro 7: Espectro IR perteneciente al Terpolímero 1.

4.4.2.6 Caracterización de Terpolímero 2

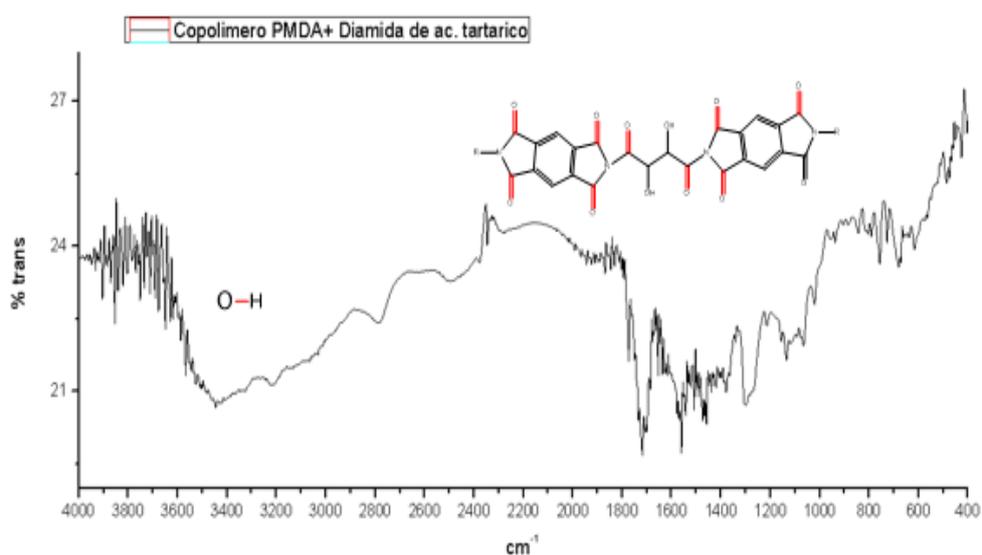
En el caso del terpolímero 2 se observa algo similar a lo ocurrido en la caracterización del terpolímero 1, hay que se observan varias señales en el área correspondiente a los carbonilos entre los $1500-1800\text{ cm}^{-1}$, además se observan las señales desplazadas a la derecha del espectro, esto puede deberse a que la molécula planteada presenta múltiples figuras resonantes. Además, se observa la señal característica de los alcoholes entre $2600-3600\text{ cm}^{-1}$.



Espectro 8: Espectro IR perteneciente al Terpolímero 2.

4.4.2.7 Caracterización de copolímero PMDA + Diamida de ácido tartárico

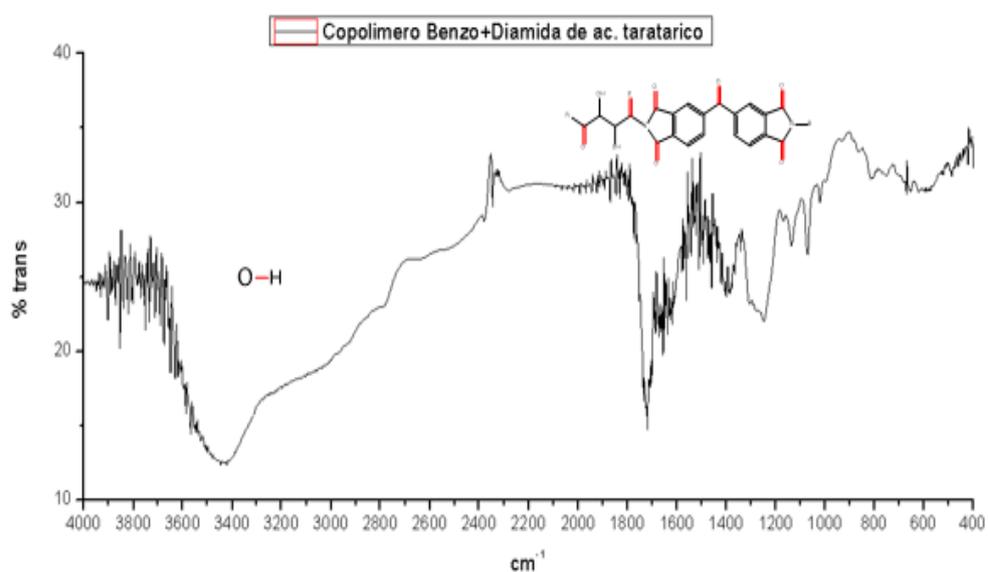
Como puede observarse en el espectro 9, el cual corresponde al copolímero formado entre los monómeros PMDA y la Diamida de ácido tartárico, también se presentan una gran cantidad de señales en la zona característica de los carbonilos entre $1500-1800\text{ cm}^{-1}$ además de que también se presenta la señal característica de los alcoholes, la cual se caracteriza por una señal ancha entre $2600-3600\text{ cm}^{-1}$. Estas señales nos dan indicios de que el copolímero fue obtenido mediante la síntesis propuesta.



Espectro 9: Espectro IR perteneciente a copolímero PMDA+ Diamida de ácido tartárico.

4.4.2.8 Caracterización de copolímero Benzofenona + Diamida de ác. tartárico

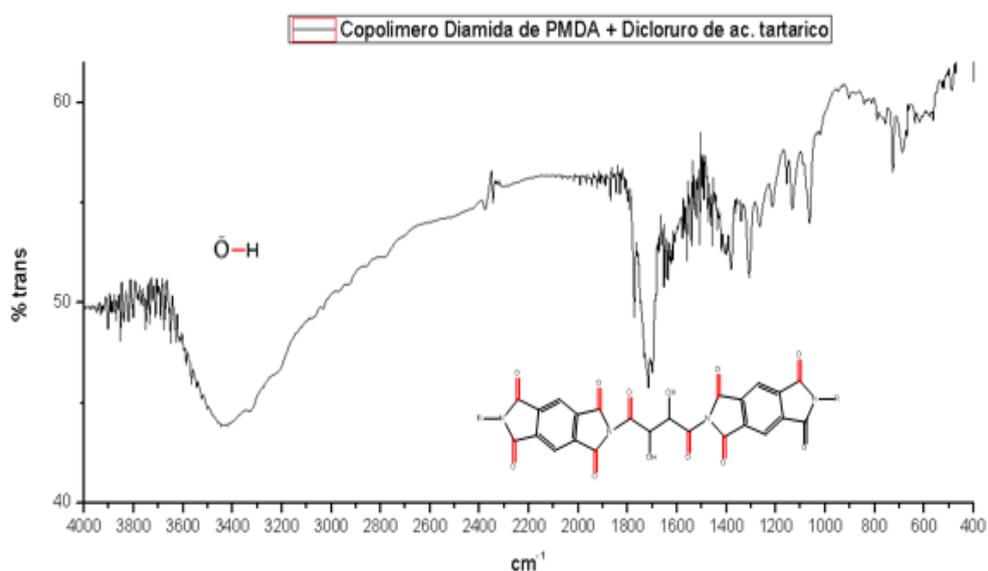
Al realizar la caracterización por FT-IR del copolímero sintetizado a partir de la Benzofenona y la Diamida de ácido tartárico, se encontraron señales similares a las que aparecen en la caracterización de la amida de benzofenona en la zona característica de los carbonilos, sin embargo, la señal del enlace Nitrógeno-Hidrogeno entre $3200-3300\text{ cm}^{-1}$, es sustituida por la señal ensanchada entre $2600-3600$, característica de los alcoholes; pertenecientes a la Diamida de ácido tartárico.



Espectro 10: Espectro IR perteneciente a copolímero Benzofenona + Diamida de ác. tartárico.

4.4.2.9 Caracterización de copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ác. tartárico

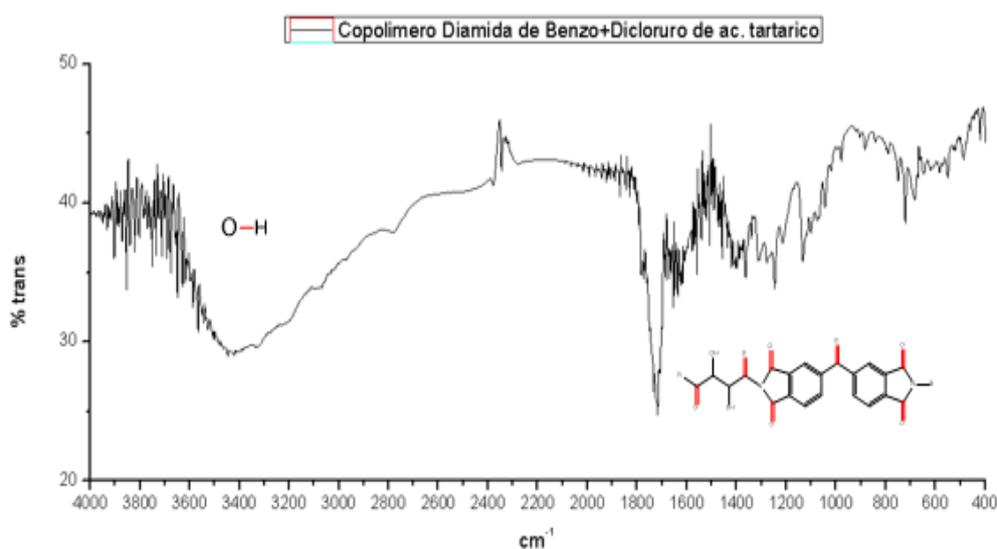
El espectro 11 corresponde a la caracterización por FT-IR de copolímero sintetizado a partir de los monómeros Diamida de PMDA y Dicloruro de ácido tartárico, en este espectro se encontraron las señales de los grupos carbonilos a igual longitud de onda que en el caso de la Diamida de PMDA, a una longitud de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, adicional a esta, se encontró la señal perteneciente a los alcoholes correspondientes al Dicloruro de ácido tartárico.



Espectro 11: Espectro IR perteneciente a copolímero Diamida de PMDA + Dicloruro de ác. tartárico.

4.4.2.10 Caracterización de copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ác. tartárico

En cuanto a la caracterización por FT-IR de copolímero sintetizado a partir de los monómeros Diamida de Benzofenona y Dicloruro de ácido tartárico, ver espectro 12 , al igual que en los casos de dos demás copolímeros se encontraron señales de los grupos carbonilos; dichas señales se encuentran a una longitud de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, similares a la encontradas en la Benzofenona y la Diamida de Benzofenona, así mismo se encontró la señal perteneciente a los alcoholes correspondientes al Dicloruro de ácido tartárico entre $2600\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ la cual se caracteriza por ser una señal ancha y de intensidad media.



Espectro 12: Espectro IR perteneciente a copolímero Diamida de Benzofenona + Dicloruro de ác. tartárico.

4.4.3 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido

4.4.3.1 Terpolímero 1

Al realizar la caracterización de del terpolímero 1, en la que se utilizaron los monómeros PMDA, Diamida de ácido tartárico y la Benzofenona; se obtuvo el siguiente termograma, ver figura 51, en dicho termograma se localizó una tg a 134.89° C lo cual indica la presencia de un polímero de alto peso molecular. Así mismo se puede observar que el polímero no presenta degradación, logrando soportar temperaturas de 300°C.

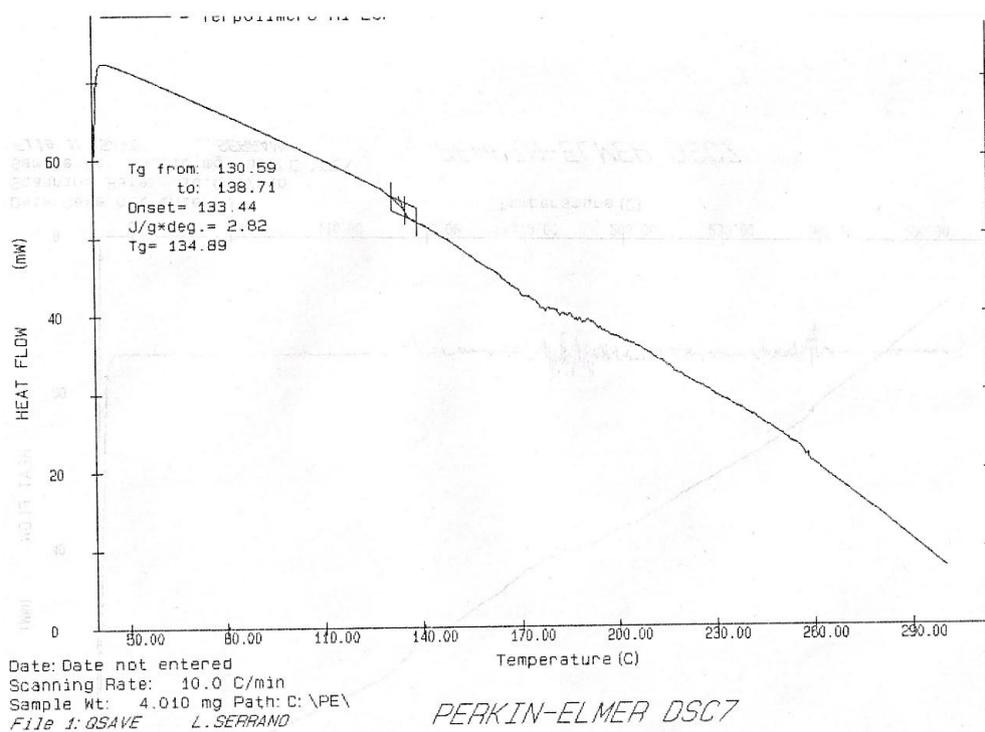


Figura 51: Termograma del Terpolímero 1 con una tg=134.89° C.

4.4.3.2 Terpolímero 2

Al realizar la caracterización del terpolímero 2, para el cual se utilizaron los monómeros Diamida de PMDA, Dicloruro de ácido tartárico y la Diamida de Benzofenona, se encontró una Tg muy parecida a la encontrada para el Terpolímero 1 a 136.53, lo cual nos indica que se trata de un polímero de alto peso molecular. Además, tal y como sucedió con el terpolímero 1, el terpolímero 2 resulto ser un polímero que mantiene su integridad incluso a 300°C ya que no se observaron picos debido a su degradación.

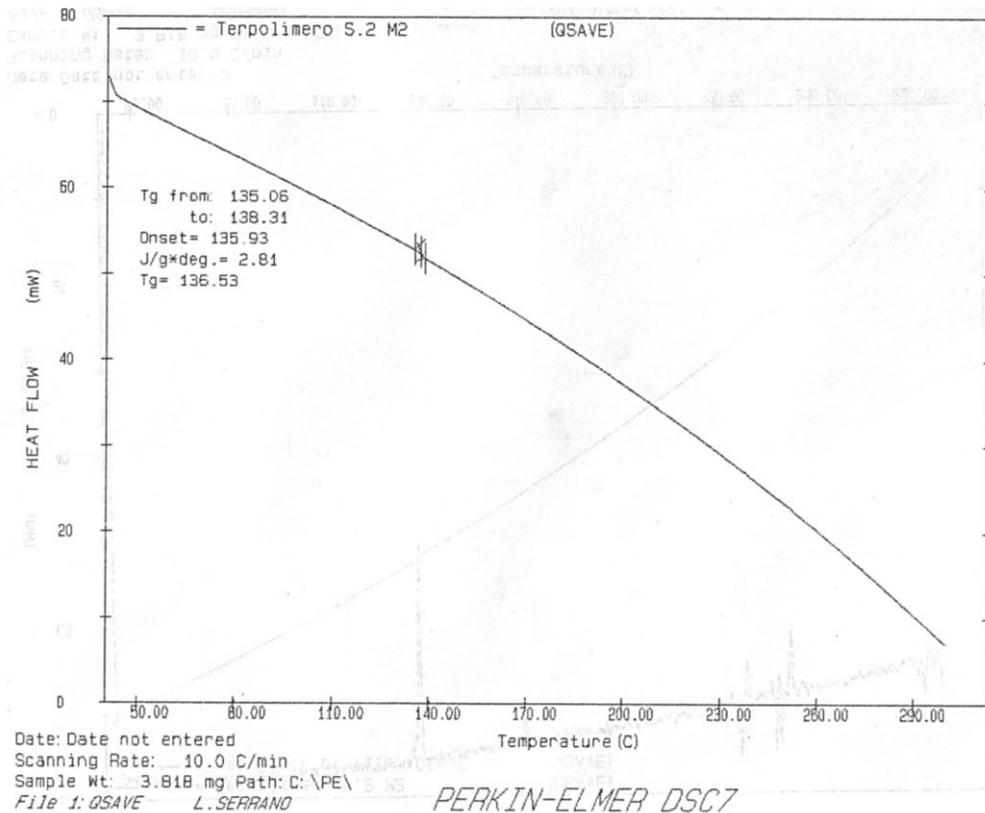
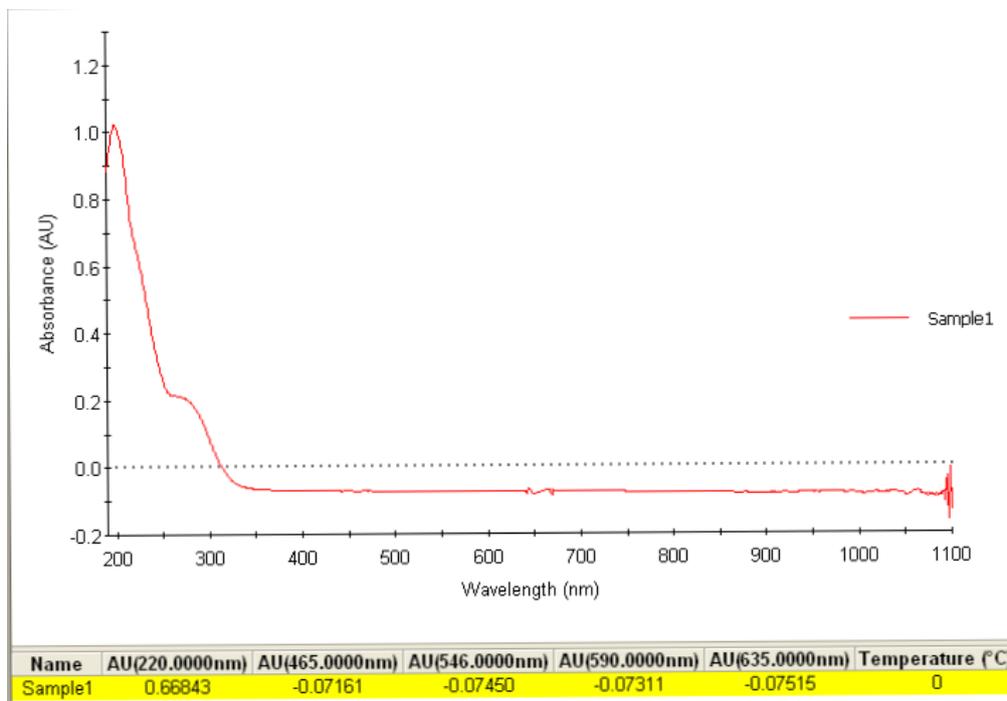


Figura 52: Termograma del Terpolimero 2 $t_g = 136.53$ ° C.

4.4.4 Caracterización por espectroscopía UV-visible

4.4.4.1 Terpolímero 1

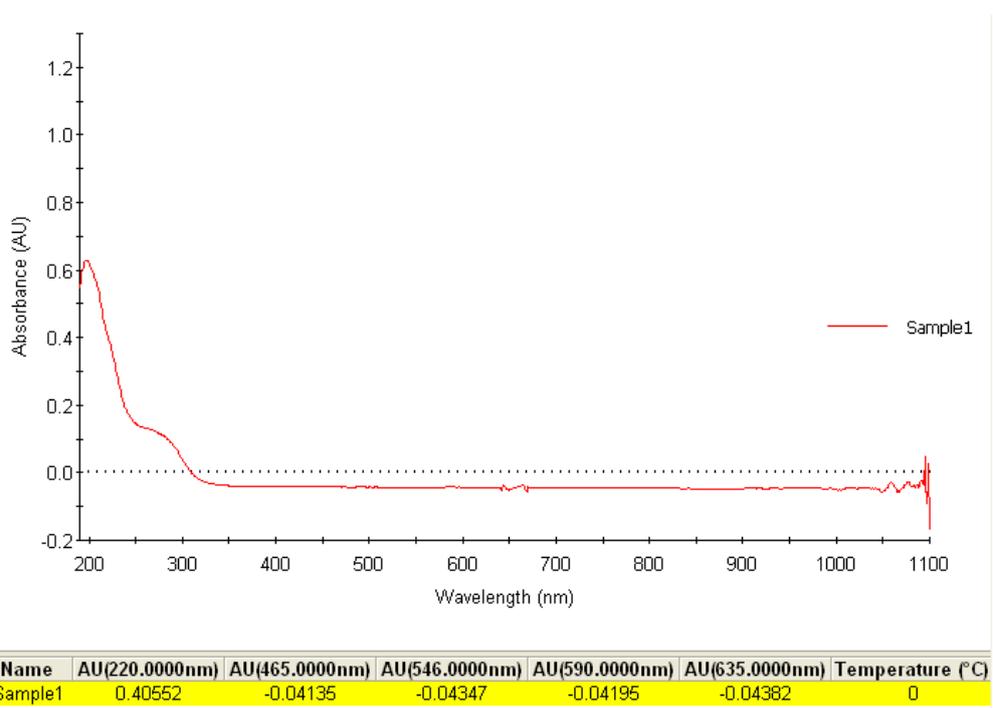
Al realizar el análisis por UV-Vis del terpolímero 1 se encontró que el punto de máxima absorción alrededor de los 220 nm, ver figura 53, según lo consultado en la literatura aproximadamente a esta longitud de onda absorben algunos cromóforos como las amidas (214 nm) y esta longitud puede verse desplazada debido a un efecto batocrómico ocasionado por las múltiples conjugaciones que se encuentran en la molécula del terpolímero (H. Perkampus, 2013).



Espectro 13: Espectro UV-Vis del terpolímero 1.

4.4.3.2 Terpolímero 2

En cuanto al análisis realizado para el terpolímero 2, los resultados fueron prácticamente los mismos, obteniendo el pico de máxima absorción a 220 nm, ver figura 54, esto es a una longitud de onda muy cercana a la longitud de onda característica de las amidas (214 nm).



Espectro 14: Espectro UV-Vis del terpolímero 2.

5.0 Conclusiones:

La obtención del dicloruro de ácido tartárico parece haberse logrado según lo observado en el análisis de calorimetría diferencial de barrido, encontrando una disminución del punto de fusión respecto al punto de fusión del ácido tartárico, sin embargo, al realizar el análisis por FT-IR no se encontraron diferencias entre ambos espectros, por lo que los resultados no fueron concluyentes para asegurar la correcta obtención del dicloruro de ácido tartárico.

En cuanto a la obtención de la diamida de ácido tartárico se confirmó mediante el análisis por calorimetría diferencial de barrido y FT-IR, ya que se obtuvo un punto de fusión más elevado al perteneciente al ácido tartárico, tal y como se esperaba, aunado a esto, se observó un desplazamiento de la señal del carbonilo hacia la derecha en el espectro obtenido por FT-IR, esto debido al efecto resonante que se genera con el átomo de nitrógeno.

La síntesis del terpolímero, se logró con éxito empleando dos rutas diferentes de síntesis obteniendo dos productos con características físicas distintas, esto debido a que los tiempos de reacción para ambos casos fueron distintos; al realizar los análisis por calorimetría diferencial de barrido, éstos arrojaron termogramas en los que no se observa degradación en ninguno de los dos productos obtenidos a una temperatura de 300°C, además de que ambos presentaron temperaturas de transición vítreas muy similares (el terpolímero 1 tuvo $t_g=134.89^\circ\text{C}$ y el terpolímero 2 una $t_g=136.53^\circ\text{C}$), lo cual indica la obtención de un polímero de alto peso molecular.

Las pruebas de solubilidad demostraron que ambos polímeros fueron solubles en agua.

La caracterización mediante el análisis por FT-IR de ambos terpolímeros fue poco concluyente para ambos casos debido a la gran cantidad de señales en la zona de caracterización de los grupos carbonilos.

Con respecto a la caracterización por UV-Vis, ambos productos tuvieron un pico de máxima absorbancia a los 220 nm, la cual es muy cercana a la presentada por cromóforos del tipo amida (214 nm).

6.0 Perspectivas:

- Para la obtención del dicloruro de ácido tartárico es necesario emplear un disolventes aprotico-polar que estabilice la reacción y se evite la formación de HCl por acción del disolvente utilizado.
- La obtención de la diamida de ácido tartárico puede lograrse a partir del ácido tartárico y Cloruro de amonio, utilizando como disolvente agua destilada.
- En cuanto a los terpolímeros (terpolímero 1 y 2), sería interesante emplear tiempos de reacción distintos para determinar la influencia de este y su relación con las características físicas del producto obtenido.
- Para poder dilucidar con certeza todas las estructuras de los productos sintetizados es necesario realizar un análisis más detallado por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) y resonancia magnética nuclear (RMN).
- Es necesario realizar un análisis termogravimétrico de los copolímeros y terpolímeros para analizar su estabilidad térmica a mayores temperaturas.

- Sería interesante evaluar la capacidad conductiva de los terpolímeros y copolímeros.

Referencias:

- Calderón, V., Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de Nuevas Poliamidas Aromáticas con Subestructuras Benzoéter Corona y Benzopodandos en la Cadena Lateral. Universidad de burgos. Departamento de Química., pp.48-62. 2007.
- Beltrán M., Marcilla A., Estructura y propiedades de los polímeros., Tecnología de los polímeros., Consultado en línea el 21/01/18 y disponible en: <https://es.scribd.com/doc/131074792/86149756-Tecnologia-de-Polimeros-M-Beltran-y-a-Marcilla-1>
- Macho, S., Metodologías Analíticas basadas en Espectroscopía de Infrarrojo y calibración multivalente., Departamento de Química analítica., Universidad Rovira i Virgili. España., pp. 19-73. 2015.
- Maki, T., Takeda, K.. "Benzoic Acid and Derivatives" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- Nebot, S., Amigó V. Desarrollo de piezas de poliamida mediante impresión 3D. Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales Universidad politécnica de Valencia. España., pp. 48-67.2016.
- López, F., Mendizábal, E., Ortega, P., Introducción a la ciencia de los polímeros. Centro Universitario de Ciencias exactas e ingenierías., universidad de Guadalajara., pp.27-36. 2015.

- Ramírez S., Sáenz A., López L., Cantú L. Amidas, Aplicación y Síntesis., Depto. de Química. Facultad de Ciencias Químicas., Universidad Autónoma de Coahuila., Revista Científica de la Universidad de Coahuila. Vol. 5 N° 9. 2013.
- Seidel, A., Characterization and Analysis of Polymers. Encyclopedia Wiley., Vol.1 pp. 378- 4017. 2008.
- Serrano., L., Instrumentación Y Métodos de Análisis Químico. Fundamentos de Espectroscopía Infrarroja 1. Consultado en línea el 10/04/2018 y disponible en: https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf
- Suriñach. S., Baro. S., Clavaguera. N., Clavaguera M.T., La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales., Departamento de Física., Universidad Autónoma de Barcelona.España., pp.2-14. 1992.
- Pethrick, R A, E M Pearce, and G E Zaikov. Polymer Products and Chemical Processes: Techniques, Analysis, and Applications. Consultado en línea el 10/04/2018 y disponible en: <https://books.google.com.mx/books?id=aU7GAAAQBAJ>.
- Perkampus, H.H, UV-VIS Spectroscopy and its applications, Springer laboratory. 2013.
- Ramírez, S.N., Sáenz, A. Amidas aplicación y síntesis. Universidad autónoma de Coahuila. México. 2013. Revista científica de la universidad autónoma de Coahuila. Consultada en línea el 10/06/2018 y disponible en: <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No.%209/7.-%20amidas.pdf>

