

## Trabajo de Investigación

# OPTIMIZACION DE LA SINTESIS DE MONOMEROS POLIALILCARBONATO

Dra. Delia López Velázquez  
Dr. Jorge Pérez Peraza  
Quím. Carlos García A.

INSTITUTO NACIONAL DE ASTRO-  
FISICA, OPTICA Y ELECTRONICA  
APDO. POSTAL 51 y 216, PUEBLA,  
PUE. 72000  
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS  
UAP, PUEBLA.

Fechas de Recepción: Mayo-89  
Septiembre-90

### RESUMEN

Se sintetizaron monómeros polialilcarbonato comerciales y no comerciales como son: dialilcarbonato (DAC), bis alilcarbonato de dietilenglicol (DGBAC/O CR-39), bis alilcarbonato de etilenglicol (EGBAC), bis alilcarbonato de 1-2 propanadiol (PGBAC), bis alilcarbonato de dipropilenglicol (DPGBAC) tris-alilcarbonato de glicerol (TACG), etc. Estos se obtuvieron de la reacción de cloroformiato de alilo con polialcoholes utilizando aminas como catalizadores; la reacción se optimizó a rendimientos de producto bruto > 85% y los componentes se purificaron por destilación molecular o cristalización a baja temperatura y se identificaron por IR, RMN, análisis elemental orgánico, etc. Algunos de estos monómeros presentan  $n_D$ , similares al vidrio CROWN. En otra etapa se establecerán los ciclos de curado de dichos monómeros para el moldeo de placas detectoras de radiación (SSNTD), cuya sensibilidad y resolución se confrontará con aquellas del DGBAC comercial.

### ABSTRACT

Several allylcarbonate monomers both commercial and uncommercial such as: Diallylcarbonate (DAC), diethylen glycol bis allylcarbonate (DGBAC/OR CR-39), ethylene glycol bis allyl carbonate {bis allyl carbonate} (EGBAC), 1,2 propanediol bis allyl carbonate, dipropylene glycol (DPGBAC), and glycerol tris-allyl carbonate (TACG), were synthesized. They were obtained by reacting allyl chloroformate with polyalcohols using amines as catalysts; crude yields greater than 85% were obtained and the products were purified by molecular distillation or by low temperature crystallization and identified by IR, NMR, organic elemental analysis, etc. Some of these monomers show,  $n_D$ , similar to the crown glass. The curing cycles of these were determined monomers for moulding in SSNTD plates (solid state nuclear track detector plates); the sensibility and resolution of them will be confronted with the commercial diethylen glycol bis allyl carbonate-SSNTD.

### ANTECEDENTES

#### DETECCION DE PARTICULAS NUCLEARES EN TRAZAS

Entre los diversos tipos de detectores por trazas nucleares de estado sólido (SSNTD)<sup>1</sup> se ha encontrado experimentalmente que los detectores poliméricos son los mejores. Los siguientes compuestos son algunos ejemplos de detectores macromoleculares: Nitrato y acetato de celulosa,

acetato butirato de celulosa, fenoplastos, policarbonato de bisfenol A, policarbonato del CR-39, etc. El polidietilenglicol bisalilcarbonato (CR-39) se ha revelado como el SSNTD polimérico de mayor sensibilidad y resolución, por ende el más utilizado actualmente para este fin.

#### IMPORTANCIA DE LA DETECCION DE TRAZAS

Esta técnica simple de observar partículas



nucleares se usa en una amplia variedad de campos técnicos que abarcan desde: La Ciencia e Ingeniería nuclear<sup>2</sup>, Astrofísica de rayos cósmicos<sup>3-5</sup>, Arqueología, Ciencia lunar y de meteoritos, Estudios de Contaminación pulmonar<sup>6</sup>, Indicadores de niveles de radioactividad, Medicina nuclear<sup>7</sup>, Sismología, Vulcanología, etc.

A diferencia de los SSNTD termoplásticos el CR-39 es una red tridimensional<sup>8,9</sup> de malla relativamente grande constituida por varios grupos carbonato; características que son determinadas por la estructura y composición química del monómero bis-alilcarbonato de dietilenglicol del cual deriva este polímero. Por esta razón pensamos que el tamaño de la malla determinada por la densidad de reticulación (la cual depende a su vez de la funcionalidad del monómero, en este caso, del número de dobles enlaces) y el número de grupos carbonato por unidad monomérica, son factores determinantes en el proceso de interacción del policarbonato con las partículas nucleares<sup>9</sup>, estos mismos detalles estructurales participan en el proceso de revelado de la traza. Diferentes monómeros dialilcarbonato formaron redes tridimensionales con distintas dimensiones de malla y diverso número de grupos carbonato.

#### □ IMPORTANCIA DE LOS PC

Algunos de los policarbonatos<sup>(10-12)</sup> (PC) se clasifican como polímeros de ingeniería y su aplicación principal es en la industria oftálmica<sup>(13-14)</sup>, aeroespacial, blindajes industriales, detectores SSNTD, y dispositivos médicos<sup>15</sup>.

Sus propiedades más sobresalientes<sup>16,17</sup> son su elevada resistencia al impacto e índice de refracción, cercano al del vidrio crown.

#### □ OBJETIVO

Con la finalidad de tener SSNTD más sensibles y con mayor poder de resolución se planteó la elaboración de nuevos detectores de PC, termoestables con diverso grado de reticulación y diferente número de grupos carbonato. Para estudiar sus posibles capacidades como SSNTD y

confrontarlos con aquellas del SSNTD-CR-39. Para ello se implementó y optimizó la síntesis de monómeros polialilcarbonato tipo CR-39. Se propone una variante a la síntesis de Muskat & Strain.

#### □ SINTESIS DE PC

Los PC se sintetizan por policondensación o bien por poliadición de monómeros insaturados<sup>18,20</sup> conteniendo el grupo carbonato, ya sea, alil carbonato o vinil carbonato vía iniciador o radiación UV<sup>21</sup> y gamma<sup>21</sup>.

El SSNTD-CR-39 se obtiene de los monómeros polialilcarbonato. Estos monómeros tienen las siguientes características: Son más caros que los vinílicos; pero menos reactivos y comerciales que aquéllos. Su producción industrial está monopolizada por unas cuantas transnacionales, esto se puede explicar por el hecho de que su síntesis involucra varios intermediarios como: propileno\*, que se transforma en alcohol alílico\*; CO\*, Cl\*, a partir de ellos se obtiene COCl<sub>2</sub>; polialcoholes como el monoetilenglicol; glicerol\*, etc. Sin embargo, aunque su volumen de producción es bajo los PC son las macromoléculas comerciales más caras.

\* Derivados del petróleo.

#### □ SINTESIS DE MONOMEROS POLIALILCARBONATO (PAC)

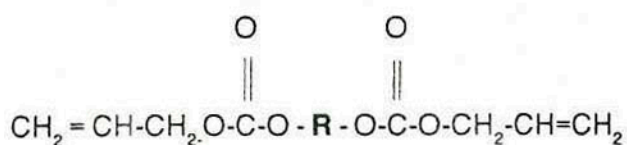
Los monómeros alilcarbonato están formados por grupos alilo, grupos carbonato (-O-CO-O-) y grupos alquílicos o arílicos, etc. En el diagrama 1, se representa la fórmula general de algunos de estos monómeros. La ruta sintética tradicional<sup>21-23</sup> de estos monómeros consiste en reaccionar haloformiatos insaturados o polihaloformiatos con polialcoholes o alcohol alílico respectivamente, en presencia de una base orgánica o inorgánica. Es importante señalar que los haloformiatos se sintetizan comúnmente vía fósgeno gaseoso, actualmente existen rutas sintéticas de los alilcarbonato que no utilizan haloformiatos para su síntesis; al respecto actualmente se encuentra muy poca bibliografía publicada<sup>24-25</sup>.

#### Diagrama 1

MONOMEROS ALIL CARBONATO DERIVADOS DE POLIALCOHOLES.

MONOMEROS ALIL CARBONATO DERIVADOS DE UN GLICOL:

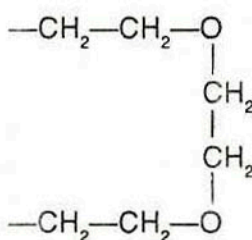
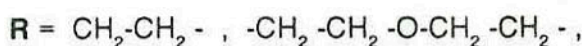




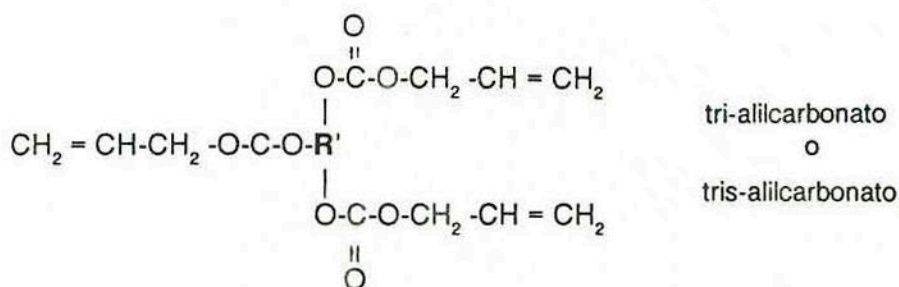
bis alilcarbonato  
de alquilo  
(monómero difuncional)



R- GRUPO DERIVADO DEL GLICOL  
(Grupo alquílico)



Si el monómero alílico deriva de un polialcohol, particularmente un Tri-ol (R'), entonces tendremos un monómero del siguiente tipo:



R' = grupo derivado de un trialcohol.

Se seleccionó la reacción de la primera pareja de reactivos ya que en principio estos permiten obtener PAC libre de oligómeros, los cuales pueden perjudicar, posteriormente, la estructura del polímero "fraguado" a partir de ellos.

Muskat y Strain (M & S)<sup>18</sup> reportaron la síntesis de policarbonatos de la siguiente manera: Sintetizaron primero, mono o poliformiatos; burbujeando fosgeno a través de un alcohol. Posteriormente adicionaron lentamente el haloformiato (10% exceso) a una solución fría (5, a 15°C) de catalizador (piridina) y alcohol; terminada la reacción la dejaron transcurrir a temperatura

ambiente durante 45 minutos. Desafortunadamente no se reportó el rendimiento de la reacción, en tales condiciones experimentales, tampoco se indicó el tipo de reactor utilizado, ni las condiciones de presión. La caracterización de los policarbonatos así obtenidos se limita únicamente a indicar valores de Índice de refracción y densidad.

Con el fin de implementar el desarrollo experimental y conocer el rendimiento de la reacción se realizaron varias síntesis con el procedimiento indicado por M & S. Con este método se obtuvieron siempre rendimientos de producto bruto inferior 80%, posiblemente debido a fenómenos de difusión.

Para elevar el rendimiento de la reacción anterior y sintetizar monómeros alilcarbonatos no comerciales se diseñaron una serie de síntesis tomando en cuenta los factores que afectan la reactividad de los reactivos, como son temperatura de reacción, uso de diversos solventes y catalizadores, tiempo de reacción, etc. Algunos resultados de tales estudios se describen a continuación.

## □ RESULTADOS

Se logró incrementar el rendimiento del producto bruto hasta el 95% o más, haciendo reaccionar el haloformiato (10% exceso; particularmente el cloroformiato de alilo<sup>27</sup>) con el polialcohol en presencia de piridina o mezcla de aminas usando solventes como THF o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vol. del solv.  $\leq 50\%$ ), y realizando la reacción a diferente temperatura desde  $-10^\circ\text{C}$  hasta  $40^\circ\text{C}$  (dependiendo del solvente). La conversión del polialcohol en monómeros se siguió por cromatografía en capa fina. Los siguientes

\* Los espectros IR (RMN)(H) de estos monómeros no se encuentran publicados en las colecciones de espectros<sup>28-30</sup>.

monómeros<sup>27</sup> han sido sintetizados en las condiciones de reacción descritas anteriormente: propilenglicol bis-alilcarbonato (PGBAC)\*, di-propilenglicol bis-alilcarbonato (DPGBAC)\*, tris-alilcarbonato de glicerol (TACG)\*, dietilenglicol bis-alilcarbonato (DGBAC). Estos monómeros fueron purificados por destilación molecular o cristalización a baja temperatura ( $T < -15^\circ\text{C}$ ) dando productos de alta pureza, los cuales se caracterizan por análisis elemental orgánico, IR, RMN(H), etc.

## □ CARACTERIZACION DE LOS MONOMEROS SINTETIZADOS

En la tabla 1 se reportan los resultados del análisis elemental realizados en los monómeros sintetizados, así como sus temperaturas de destilación o de cristalización, sus  $R_F$  en CCF (Cromatografía de capa fina).

## □ ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros IR de los monómeros polialilcarbonato puros fueron registrados en un espectrofotómetro IR Perkin-Elmer 1600 Ft a partir de películas en pastillas de KBr. Todos ellos

TABLA 1

Temperatura de destilación;  $R_F$  (CCF); resultados de análisis elemental de los monómeros DGBAC, PGBAC, DPGBAC y TACG

	DGBAC		PGBAC <sup>b</sup>		DPGBAC		TACG <sup>b</sup>	
	%H	%C	%H	%C	%H	%C	%H	%C
Th	6.61	52.55	6.60	54.09	7.33	55.62	5.85	52.32
Exp.	6.64 <sup>a</sup>	52.74 <sup>a</sup>	6.57*	53.61*	7.44*	55.22*	5.81*	51.70*
%E	0.04	0.36	0.45	0.88	1.49	0.71	0.68	1.99
Tdest	152-145 <sup>o</sup> C p = 10 <sup>-2</sup> torr		140-145 <sup>o</sup> C p = 10 <sup>-1</sup> torr 100-105 <sup>o</sup> C p = 10 <sup>-3</sup> torr		128-130 <sup>o</sup> C p = 10 <sup>-3</sup> torr		160-165 <sup>o</sup> C p = 10 <sup>-3</sup> torr	
$R_F^c$	0.864 <sup>d</sup>		0.883 2 x dest		0.885		0.854	

<sup>a</sup> Valores correspondientes a monómero purificado por cristalización a baja temperatura. Tc (DGBAC/EtOH) =  $-26^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup> Se purificaron también por cristalización a baja temperatura los siguientes monómeros:  
Tc (TACG/Propanol) =  $-44^\circ\text{C}$ ; Tc (PGBAC/Propanol) =  $-50^\circ\text{C}$ .

<sup>c</sup> Eluyente: Acetona; Placas de aluminio-MERK, Silica gel 60-F<sub>254</sub>

Esesor de capa = 0.2 mm.; Iodo como revelador. CCF de monómeros destilados.

<sup>d</sup>  $R_F$  del monómero comercial N-200 (AKSO).

<sup>c</sup> Eluyente: Acetona; Placas de aluminio-MERK, Silica gel 60-F<sub>254</sub> Esesor de capa = 0.2 mm.; Iodo como revelador. CCF de monómeros destilados.



presentan las bandas de absorción características esperadas, o sea:

$\nu(\text{C-H}, \text{sp}^2)$  a 3087 y de 3088 a 3090 en el caso del cloroformiato de alilo (CFA) y alcohol alílico (AA);  $\nu(\text{C-H}, \text{sp}^3)$  a 2895 y 2850-2891  $\nu(\text{C=O})$  de 1742-1761 y de 1785 en el caso del CFA;  $\nu(\text{C=C})$  de 1645 a 1649; en el caso particular del alcohol alílico se tiene además la  $\nu(\text{OH})$  a 3343 y  $\nu(\text{C-O})$  de alcohol primario a 1040. A manera de ejemplo en la figura 1 se observa el espectro IR del PGBAC.

$\nu$  = frecuencia de absorción en  $\text{cm}^{-1}$ .

### ESPECTRO DE RMN(H)

El análisis de RMN(H) de los monómeros y reactivos fue hecho en un espectrofotómetro Va-

rian EM 360L usando TMS como referencia interna. En general podemos decir que la integración concuerda bien con el número total de protones presentes en cada molécula. En el caso de los monómeros, como era de esperarse, desaparece la señal del -OH presente en el alcohol inicial (lo mismo sucede en los espectros IR correspondientes). Es interesante mencionar que los espectros para un mismo monómero purificado por destilación molecular y por cristalización a baja temperatura, presentan las mismas señales, lo cual confirma la eficacia del método de cristalización a baja temperatura como técnica de purificación para estos monómeros. En las figuras 2, 3 se muestran resueltos los espectros de RMN(H) de PGBAC y TACG.

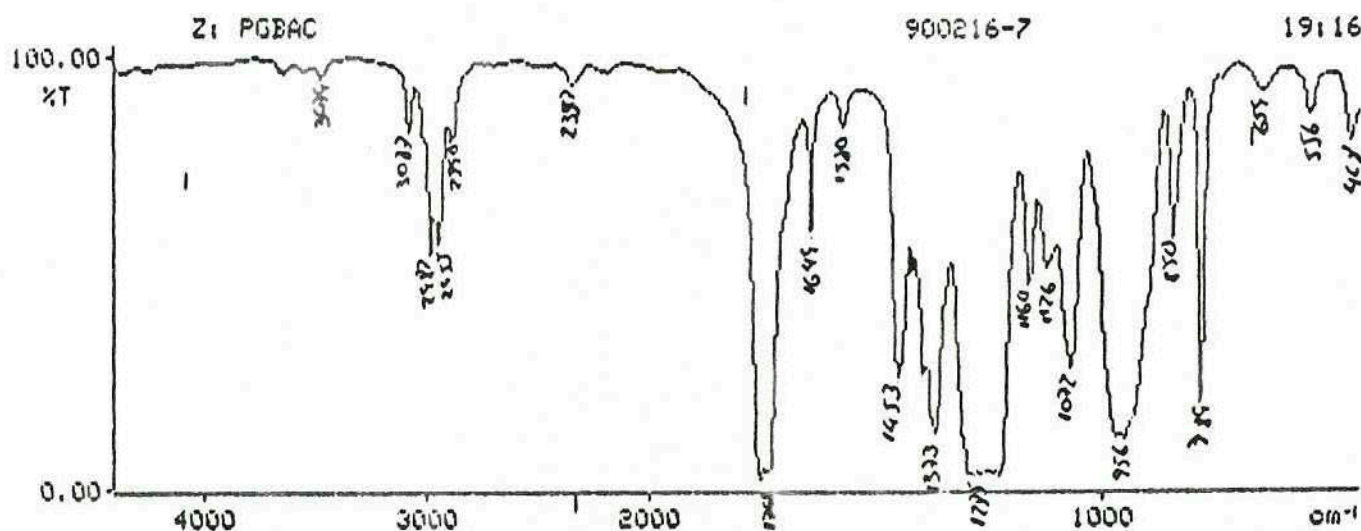
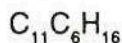
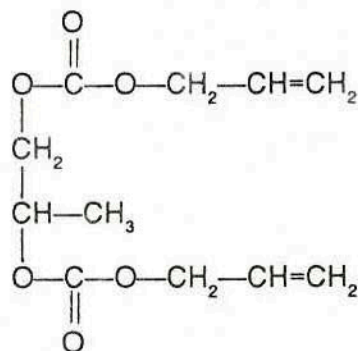


Fig. 1

### Propilenglicol bis alil carbonato (PGBAC)



$T_{\text{DEST}} = 100-105 \text{ C}^\circ$

$P = 1 \times 10^{-3} \text{ TORR}$

Sintetizado el 16-enero-90

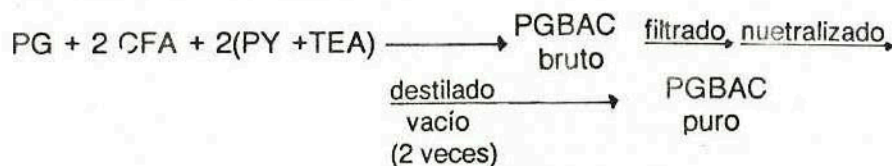


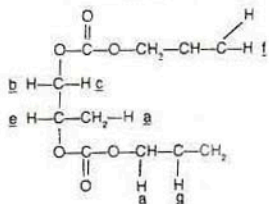
Fig. 2

Propilenglicol bis alilcarbonato (PGBAC)

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> PM = 244.24

Sintetizado y bidestilado.

T dest = 102-105°C P = 2 x 10<sup>-1</sup> torr



Hx	s (ppm)	Integración (cm)	\$ de H
a	1.30	3.5 — 1.16 x H	3
b,c	4.12	2.5 — 1.25 x H	2
d	4.52	4.5 — 1.16 x H	4
e	4.95	1.1 — 1.19 x H	1
f	5.25	4.8 — 1.20 x H	4
g	5.90	2.0 — 1.00 x H	2

CCl<sub>4</sub>/TMS interno  
 cps = 40  
 sweep width = 10  
 sweep time = 5  
 Spectrum amp 4 x 100  
 RF power 0.028

Sint. (16-1-90)  
 RMN(H)-B1

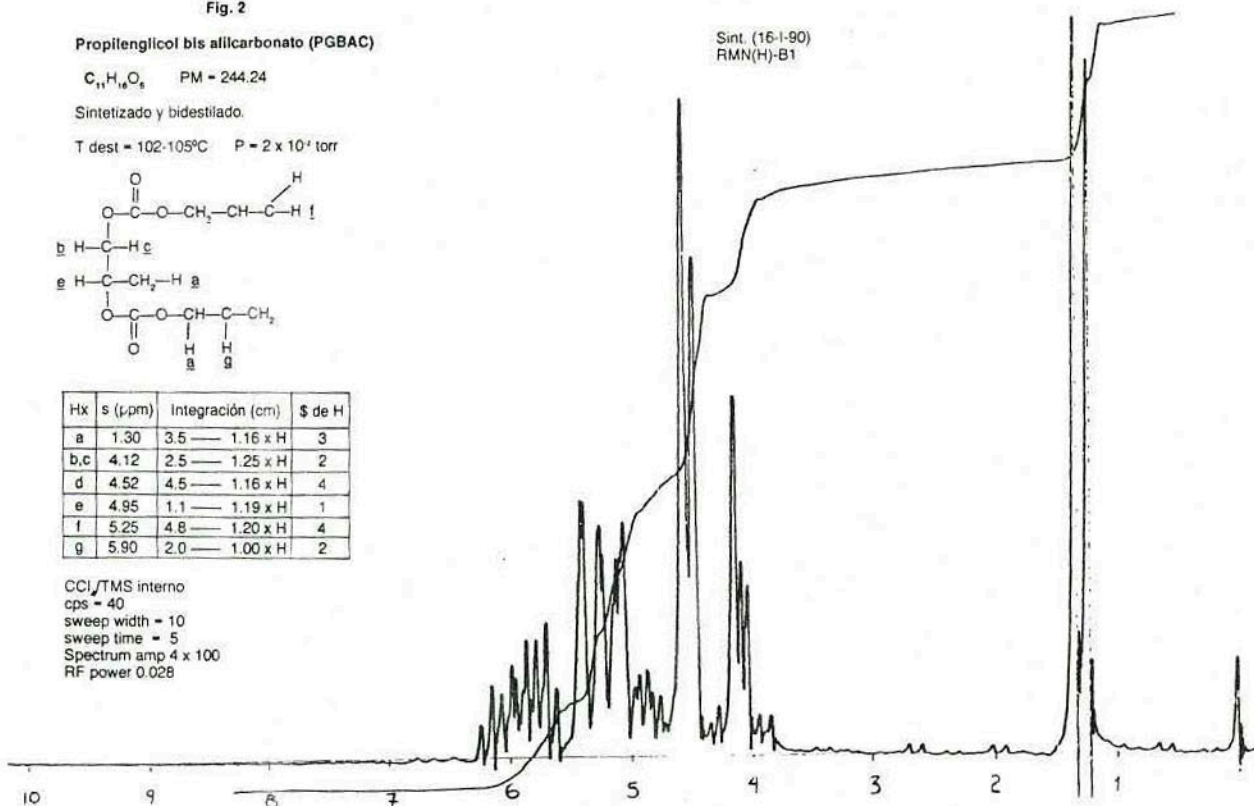


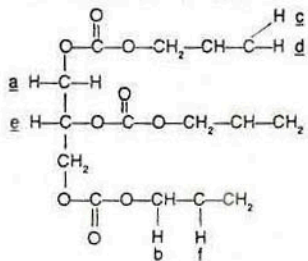
Fig. 3

Trisalilcarbonato de glicerol (TAGG)

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> PM = 344.31

Sintetizado → cristalizado → 1 x destilado (9-1-90)

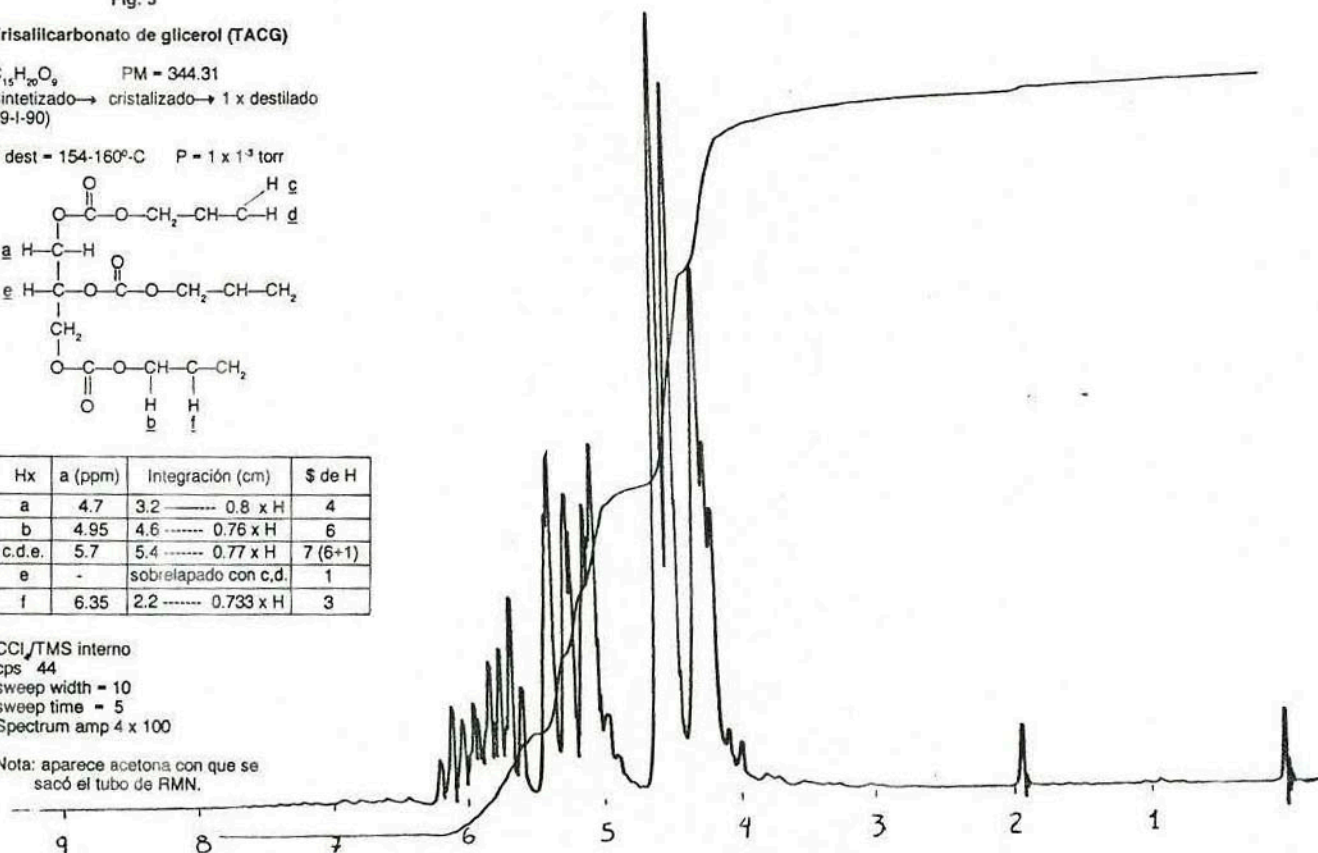
T dest = 154-160°C P = 1 x 10<sup>-3</sup> torr



Hx	a (ppm)	Integración (cm)	\$ de H
a	4.7	3.2 — 0.8 x H	4
b	4.95	4.6 — 0.76 x H	6
c,d,e	5.7	5.4 — 0.77 x H	7 (6+1)
e	-	sobreapado con c,d	1
f	6.35	2.2 — 0.733 x H	3

CCl<sub>4</sub>/TMS interno  
 cps 44  
 sweep width = 10  
 sweep time = 5  
 Spectrum amp 4 x 100

Nota: aparece acetona con que se sacó el tubo de RMN.





## BIBLIOGRAFIA Y NOTAS

1. "Nuclear Tracks in Solids Principles and Applications"; by Robert L. Fleischer, P. Buford Price and Robert M. Walker; Campus 225 (1975).
2. A. Peter Fews and Denis L. Henshaw; "High Resolution Alpha Particle Spectroscopy Using CR-39 Plastic Track Detector"; Nuclear Instruments and Methods 197 (1982) 517-229.
3. Peralta-Fabi, Rl, Balcazar-G., M. Lira., J. y Perez-Peraza J.; "Track Profile Determination by Direct Digital Processing of Sem Images", Nuc. Tracks and Rad. Measurements, 8, 247, 1984.
4. Perez-Peraza J., Laville A. Y Alvarez M.; "Experimental Test for Interpreting the Increase of Sensibility of Doped CR-39", Proc. Cosmic Rays XIX-2, 139, 1985.
5. A. Laville, J. Perez-Peraza, D. Lopez V., G. Llaguno and A. Aguilar L.; "The Increase of Carbonate Groups in Polycarbonate Increase Resolution in Nuclear Track Detection", Proc. of Cosmic Rays, V. XX, No. 2, 1987.
6. D.L. Henshaw and A.P. Fews, "The Microdistribution of Active Nuclides in the Human Lung", Nuclear Instruments and Method in Physic Research 223 (1984) 549-557, North-Holland Amsterdam.
7. A. Peter Fews and Denis L. Henshaw; "Alpha-Particle Autoradiography in CR-39: A Technique for Quantitative Assessment of Alpha-Emitters in Biological Tissue"; Phys. Med. Biol., 1983, Vol. 28, No. 5, 5, 459-474, Printed in Great Britain.
8. Roy C. Laible, "Allyl Polymner" in Encyclopedia of Polymer Sci., and Technology, Vol. 1, Wiley-Intersciencie, 1964, P.P. 750-759. F.P. Greenspan and H.H. Beacham, "Allyl Ester Polymer", P.P. 785-803.
9. A. Laville, J. Perez-Peraza, D. Lopez V., Balcazar G., A. Lopez, "Resolution and Sensibility Increase in CR-39 Plastic Cosmic Ray Detector", R.M.A.A., V. 14, 1987.
10. L. Botlenbruch, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology, Vol. 10 Wiley-Interscience, 1964, p.p. 710-764.
11. D.V. Fox, "Polcarbonates" in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3th ED., Vol. 18, Intersciencie Publishers, Inc., New York, 1978, p.p. 479-494.
12. Ind. Eng. Chem. 47, 302, 1955.
13. Harold W. Coles Harry Deuberry and Francis P. Curry, "The Use of Columbia Rein No. 39 as an Optical Cement"; J. of the Optical Soc. of America; V. 39, No. 10, 1944, p.p. 623-625.
14. French Patent, 2523 896, March 29th, 1982.
15. Robert Leaversuch, Modern Plastic International, March 1988, p.p. 36-38.
16. W.O. Thomas, "Polycarbonate"; 1974-1975 Modern Plastic Encyclopedia; p.p.: 7, 72, 162, 483, 539, 544-55 y 819.
17. Homalite, "Optical Plastics Properties"; Engineering Bulletin 135, Material Specification, 4544464 Homalite Inc., p. 77C-00119/77-C-00122(DH-27-23) & p. 77C-00128 (DF-17-46) 1989.
18. Irving E. Muskat and Franklin Strain, "Unsatured Ester and Polymer", C.A. Abs., Vol. 40, 1946 p. 24574.
19. T. Portwood T.W. Turne A.P. Few, Kinetics and Control of Polymerising CR-39, Proc. 12th Int. Conf. Solid State Nuclear Track Detector, Acapulco, Mex., Sept. 1983.
20. Dial, W.R., W.E. Bissinger, B.J. Dewitt and F. Strain; "Polymerization Control in Casting a Thermosetting Resin Industrial and Engineering Chem., 47, 2447-2451 (1955).
21. D. Lopez V., G. Burillo; "Ray Irradiation of Polystyrene in The Presence of Crosslinking Agents". Capitulo para un libro sobre polimerización por radiación que será publicado por la ACS en 1991; se encuentra en arbitraje.
22. U.S. Patent 2, 592, 058, Apr. 8, 1952.
23. U.S. Patent 284, 115, Sep. 4, 1945.
24. Germ. Pat 2838701, 8, 3, 19079.
25. Polska. Pat 1265725, Oct. 1982.
26. Por diversas razones un trabajo preliminar al presente fue el de sintetizar en nuestro laboratorio ractivos intermediarios como son:  $\text{COCl}_2$  (1),  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$  y a partir de éstos la síntesis de CFA a excepción del fosgeno, éstos se obtuvieron con pureza superior al 89%.
27. Matzner, R.P. Kurkij and R.J. Cotter, "The Chemistry of Chloroformates", Chem. Rev. 64, p. 645 (1964).
28. Standard Spectra Collection, 1980; Cumulative Alphabetical Index, Sadtler Research Laboratories 19890; Research, Editor & Publisher. CFA No. 13472 (IR), RMN (DGBAC) 1976, P 4760P.
29. The Aldrich Library of Infrared Spectra, Edition III Aldrich Chemical Co. 1981.
30. The Aldrich Library of NMR Spectra; Edition II, Volume 1, 2; Charles J. Pouchert; Copyright 1983.