

1  
29

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## POLIMERIZACION EN ESTADO SOLIDO DE FENIL - 4' - VINIL FENIL BUTADI - INO



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C O**  
**P R E S E N T A**  
**MARIA EUGENIA AGUIRRE CALDERON**

MEXICO, D. F.

1957



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

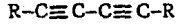
## INDICE

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES SOBRE POLIMERIZACION	4
CAPITULO II POLIDIACETILENOS	18
CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL	44
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION	52
CAPITULO V CONCLUSIONES	96
APENDICE A	101
APENDICE B	104
BIBLIOGRAFIA	106

## INTRODUCCION

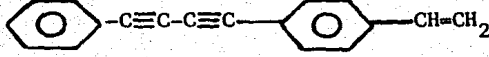
## INTRODUCCION

Desde hace ya 15 años, el estudio de la polimerización en estado sólido de los diacetilenos ha tenido gran interés, debido a que se han obtenido polímeros con una estructura completamente conjugada y cristalina<sup>1-4</sup>, replicando la estructura del monómero, todo lo cual les confiere propiedades y características sumamente especiales. La estructura básica de estos compuestos es la siguiente:



donde R puede ser cualquier grupo.

En el presente trabajo se hará el estudio de la polimerización en estado sólido de un diacetileno específico: el Fenil-4'-vinil fenil butadi-ino (PVPB):



en el cual se introdujo un grupo sustituyente (R) del tipo vinílico, para poder ver el efecto del mismo en la polimerización del diacetileno, así como para procurar obtener un polímero con resistencia mecánica, conferida por este grupo.

El objetivo de este trabajo es el hacer un estudio sobre la polimerización en estado sólido del PVPB, viendo si sirve este método

para polimerizar tanto la parte acetilénica como la vinílica del monómero, observar también la influencia que tiene el grupo vinilo en la reacción de polimerización, que tanto la favorece o la afecta; el analizar las características de los polímeros que se obtengan; y ampliando más nuestras aspiraciones ver si logramos obtener por este método un polímero no solo con una estructura altamente conjugada y cristalina, sino también que tenga resistencia mecánica, todo lo cual nos permitiría tener un polímero con un campo amplísimo de aplicaciones. De no lograrse esto, se estudiarán las posibles razones que lo impidieron, lo cual nos lleva al objetivo básico que se mencionó en un principio de este trabajo: hacer un estudio de la polimerización en estado sólido del PVPB.

Cuando hablamos de polimerización en estado sólido, nos referimos a aquélla que se hace por medio de radiación ionizante, (Fotopolimerización) o bien por temperatura (Termopolimerización), o por una combinación de ambas. Además el monómero se encuentra en estado sólido.

El presente trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera:

- El Capítulo I, trata sobre los aspectos generales de la polimerización, los tipos de reacción que hay de la misma, y se hace una mención especial sobre el método de polimerización en edo. sólido, que es el que nos interesa en particular.
- El Capítulo II, habla sobre los polidiacetilenos, sus generalidades, características, mecanismos de reacción, propiedades, etc.

- El Capítulo III, aquí se describe el procedimiento experimental empleado, se hace la descripción de cada método con las variables utilizadas en cada caso, así como el equipo y material requerido.

- El Capítulo IV, en el cual se dan los resultados encontrados, así como el análisis de los mismos para cada método.

- El Capítulo V, se muestran las conclusiones a las que se llegaron después del análisis de los resultados.

Además se presentan dos apéndices:

- Apéndice A, donde se mencionan someramente las técnicas de dosimetría empleadas, dando solamente las características esenciales de las mismas.

- Apéndice B, se menciona también en forma somera en que consiste el método de polimerización en emulsión y la justificación por la que se empleó como una técnica de polimerización en estado sólido y no en solución, como suele utilizarse.

Por último se da la Bibliografía utilizada a lo largo de todo este trabajo.

## CAPITULO I



## GENERALIDADES SOBRE POLIMERIZACION

Existen moléculas que contienen cientos de miles de átomos llamadas macromoléculas. Algunas de estas son de origen natural y componen grupos de sustancias literalmente vitales, tales como: los polisacáridos, las proteínas y los ácidos nucleicos.

También el hombre puede construir macromoléculas, el objeto de las primeras síntesis fue la obtención de substitutos de las macromoléculas naturales como el caucho y la seda, no obstante, se ha desarrollado una vasta tecnología que ahora produce cientos de sustancias que no tienen análogos naturales. Los macrocompuestos sintéticos incluyen:

- a) los elastómeros, que tienen el tipo particular de elasticidad que caracteriza al caucho.
- b) fibras, largas y delgadas, con una gran resistencia a lo largo de la misma que caracteriza al algodón, la lana y la seda.
- c) los plásticos, que pueden ser transformados de las formas más diversas.

En una macromolécula no solo el tamaño es importante, sino también la estructura que adopten estas, los grupos funcionales sustituyentes, la secuencia que tengan en la molécula y su ordenamiento en el espacio.

Tanto las macromoléculas naturales, como las hechas por el hombre, deben su gran tamaño al hecho de que son polímeras, (del griego: muchas partes), es decir, cada una esta formada por muchísimas unidades más

simples, idénticas entre sí o, al menos, químicamente muy similares unidas en forma regular. Se forman por un proceso llamado Polimerización, o sea, la unión de muchas moléculas pequeñas para generar otras más grandes. Los compuestos simples que dan origen a los polímeros se denominan monómeros.

Hemos dicho que lo más característico de las macromoléculas es su gran tamaño. Este tamaño no afecta mayormente sus propiedades químicas. Un grupo funcional reacciona como le corresponde, encuéntrase en una molécula grande o pequeña. Las macromoléculas difieren de las ordinarias en sus propiedades físicas y son éstas las que determinan sus funciones especiales.

Los polímeros se forman generalmente por dos métodos<sup>5</sup>:

a) Polimerización por reacción en cadena:

En este método hay una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y genera otra similar, de modo que cada reacción individual depende de otra previa. Las partículas reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones.

El proceso por el cual monómeros insaturados se convierten en polímeros de alto peso molecular, exhibe las características de una típica reacción en cadena. Es por esto que también se le suele llamar a este tipo de polimerización: vinílica, olefínica o de adición.

Generalmente son esenciales tres etapas para la formación de un polímero útil de alto peso molecular<sup>6</sup>:

- 1.- La iniciación, que es la creación de un "centro activo", tal como un radical libre, o un ión carbonio o un carbanión.
- 2.- La propagación, es la adición de más monómero en el extremo de una cadena en crecimiento, es generalmente una etapa muy rápida.
- 3.- La terminación, es la desaparición de un "centro activo".

#### b) Polimerización por reacción en etapas:

Hay en este proceso, una serie de reacciones, cada una de las cuales es esencialmente independiente de la precedente; se forma un polímero sencillamente porque sucede que el monómero reacciona con más de un grupo funcional, para así ir generando una molécula más grande, la cual a su vez puede continuar reaccionando, y así sucesivamente.

Estudemos primero la polimerización por reacción en cadena, comenzando con el tipo que comprende radicales libres:

#### I. Polimerización por radicales libres:

Una polimerización por radicales es una reacción que, como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres. Es una reacción en cadena.

Los electrones  $\pi$  del doble enlace de una molécula de monómero se juntan a los electrones  $\pi$  del doble enlace de otra molécula de monómero. Los monómeros utilizados tienen todos uno o más dobles enlaces.

Un radical libre es una molécula o una parte de molécula en donde uno o varios átomos tienen electrones de valencia dispares. No están

cargados eléctricamente. La forma como se descomponen algunos compuestos para la formación de radicales es variable, por ejemplo: descomposición térmica, descomposición fotoquímica, descarga eléctrica, etc.

Los radicales libres son compuestos generalmente poco estables, pues se combinan muy rápidamente. La presencia de un radical libre es indispensable en la iniciación de la reacción de polimerización. Su estabilidad dentro del medio reaccionante debe ser suficientemente grande para que un cierto número de moléculas de monómero pueda reaccionar. Su desaparición está relacionada con la probabilidad de encuentro de otro radical.

El mecanismo de la polimerización por radicales se considera dividido en tres etapas:

- 1.- Reacción de iniciación: en donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero al radical, el cual es el centro activo.
- 2.- Reacción de propagación: el crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre los centros activos.
- 3.- Reacción de terminación: el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos.

Explicemos un poco más cada una de estas etapas <sup>7-9</sup>:

- Reacción de iniciación: se produce generalmente ya sea por iniciación térmica o fotoquímica, en donde la acción del calor o de la luz descompone el monómero en dos radicales libres, una desventaja es que la formación de los radicales es lenta aún con temperaturas eleva-

das, lo que da velocidades de polimerización bajas. También se puede usar un "iniciador" de polimerización, el cual es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura. Su empleo asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica. La molécula de iniciador se divide para dar generalmente dos radicales:

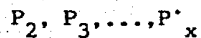
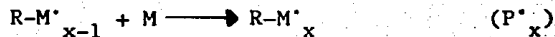
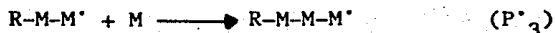
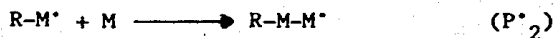


La elevación de temperatura proporciona la energía necesaria para la descomposición del iniciador. La velocidad de descomposición es mayor a medida que la temperatura se eleva. Una vez formado, el radical reacciona sobre una molécula de monómero. Es la primera etapa de la reacción en cadena:



Debido a que los radicales libres tienen un número impar de electrones, tienden a aparearse; no todos los radicales formados en el paso 1 se unen a moléculas de monómero, como se indica en el paso 2, algunos de ellos se "pierden" en reacciones secundarias.

- Reacción de propagación: la cual consiste en la adición de varias moléculas de monómero al extremo de la cadena; se puede representar de la siguiente forma:



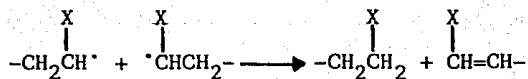
es importante aclarar que la reactividad del radical es independiente de la longitud de la cadena.

- Reacción de terminación: esta puede ser de dos tipos:

a) terminación por adición, en donde los electrones dispare de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente y formar así una sola cadena:



b) terminación por dismutación, en donde el hidrógeno final de uno de los dos radicales en crecimiento y su electrón libre se fijan sobre el segundo radical. Entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace:



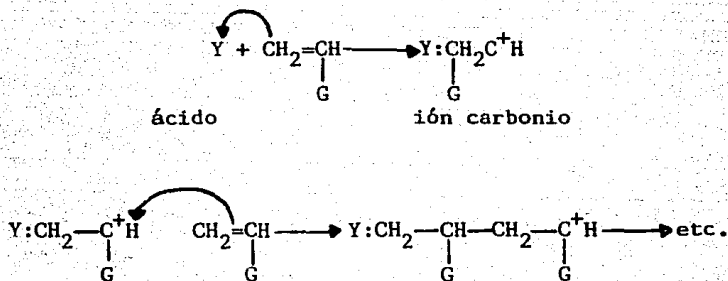
durante la polimerización, la destrucción de los radicales se puede producir por uno de los mecanismos, o por los dos al mismo tiempo.

Existen también reacciones de inhibición, que consisten en agregar un compuesto que para e impide la polimerización, llamado agente de inhibición y se caracterizan por tener una reactividad muy fuerte con respecto a los radicales libres, lo que hace que se consuman combi-  
nándose con estos agentes.

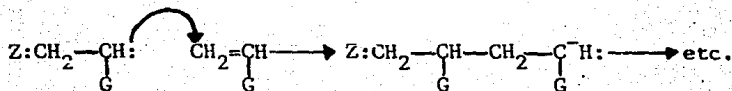
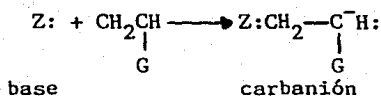
## II. Polimerización iónica:

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones, en vez de radicales libres, como las partículas propagadoras de la cadena; estas pueden ser cationes o aniones, lo que depende del tipo de iniciador que se emplea.

La polimerización catiónica, como su nombre lo indica, se puede efectuar por medio de un catión y los iniciadores son generalmente ácidos. Se puede representar de la manera siguiente:



La polimerización aniónica, en cambio, se inicia con bases:



Pasemos ahora al segundo método de polimerización:

- Polimerización por reacción en etapas:

Este método se tratará someramente, ya que no se utilizará en este trabajo. La reacción en este caso no depende de radicales libres o iones que propaguen la cadena; aquí, las etapas son esencialmente independientes entre sí: sucede que comprenden más de un grupo funcional de una molécula monómera. Si cada molécula de monómero solo contiene dos grupos funcionales, el crecimiento solamente puede suceder en dos direcciones, por lo que se obtiene un polímero lineal, pero cuando puede producirse la reacción en más de dos lugares del monómero, resulta un polímero de red espacial con muchísimas uniones transversales. La polimerización por reacción en etapas puede comprender una amplia variedad de grupos funcionales y muchos tipos de reacción.

Algunas reacciones implican una condensación, en la que alguna parte del sistema se elimina como una molécula pequeña. (Un buen ejemplo es la esterificación, en donde el agua se elimina entre un ácido y un alcohol.)

Cuando se involucran monómeros polifuncionales, la conversión



sucesivamente más alta del monómero a polímero aumenta la probabilidad de formar una red.

Existen diferentes técnicas de polimerización, pero en general, la polimerización por radicales libres es más versátil que otros métodos debido a que puede ser llevada a cabo por diferentes técnicas, tales como en masa, en solución, en suspensión o en emulsión, o bien en estado sólido. La polimerización iónica, en cambio, se lleva a cabo únicamente en masa o en solución.

En este trabajo nos interesa y nos enfocaremos exclusivamente a la polimerización en estado sólido.

#### - Polimerización en estado sólido;

La polimerización en estado sólido, se refiere a aquella que se realiza a través de radiación ionizante (gamma, u.v., etc.) o bien por medio de temperatura.

La polimerización de monómeros iniciada por radiación es una aplicación de la química de radiaciones, en la síntesis de polímeros de elevado peso molecular. El paso inicial de la polimerización requiere de energía externa y en este caso la proporciona la radiación ionizante.

En general las polimerizaciones iniciadas por radiación siguen un mecanismo de radicales libres, excepto en ciertos casos específicos en que el mecanismo es iónico. Uno de los primeros ejemplos de polimerización en estado sólido por medio de radiación fue hecha por Schmitz y Lawton<sup>6</sup>, los cuales irradiaron varios monómeros a bajas temperaturas,

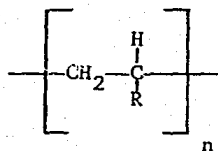
observando que los radicales activos que se forman por este método tienen un período de vida más largo con respecto a los formados por otros métodos de polimerización.

Se sabe que cuando la intensidad de radiación, (ver apéndice A), es baja, las reacciones de los radicales libres con el monómero son más probables que con cadenas en crecimiento o con otros radicales. Por otro lado, en la polimerización por radicales libres iniciada por radiación el paso inicial depende de la intensidad de dosis de radiación y en forma no apreciable de la temperatura<sup>10</sup>. Sin embargo, el aumento de la temperatura provoca el incremento en el porcentaje de polimerización, originando polímeros de alto peso molecular.

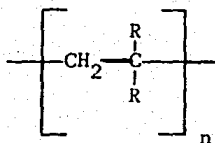
Cuando un polímero es irradiado se presentan como efectos primarios ionización y/o excitación, dando lugar a modificaciones en el mismo. Los cambios más importantes son: reticulación y degradación, aunque también existe radiólisis, formación de dobles ligaduras y producción de gas<sup>10</sup>.

Resultados experimentales han demostrado que los cambios inducidos son directamente proporcionales a la dosis de radiación y a la intensidad de la misma e independientes del tipo de radiación usada<sup>11</sup>. Charlesby y Lawton llegaron a la conclusión de que el hecho de que un polímero sufra como transformación principal reticulación o degradación depende de su estructura química<sup>11-12</sup>.

Los polímeros que sufren reticulación tienen como fórmula general<sup>13</sup>:



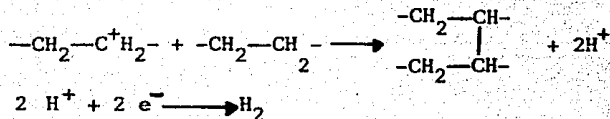
y los que sufren degradación:



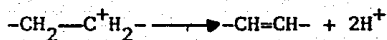
De lo anterior puede deducirse una regla empírica según la cual cuando la estructura de un polímero vinílico es tal que cada átomo de la cadena principal contenga al menos un átomo de hidrógeno, habrá reticulación, pero si dicho átomo se encuentra tetrasustituido, ocurrirá degradación<sup>13</sup>.

La reticulación es un proceso en el cual el peso molecular del polímero aumenta proporcionalmente a la dosis de radiación, debido a la formación de cadenas ramificadas hasta llegar a una estructura tridimensional. Como consecuencia de esta estructura aumenta el punto de fusión y baja la solubilidad en su disolvente usual, en general sus propiedades mecánicas mejoran. Sin embargo, cuando la dosis de radiación aumenta excesivamente, la reticulación alcanza un alto grado y el polímero se vuelve duro y quebradizo. Como ejemplo de este primer grupo de polímeros tenemos: polietileno, polipropileno, poliestireno, teflón, etc.

El mecanismo probable de reticulación puede postularse de la siguiente manera<sup>11-12</sup>:



pero también puede dar lugar a la formación de dobles ligaduras:



Mecanismo de radicales libres:



La degradación es un proceso en el cual el peso molecular del polímero disminuye proporcionalmente a la dosis de radiación aplicada debido a rupturas al azar en la cadena principal. Como consecuencia de esto las propiedades mecánicas se modifican desfavorablemente, aumenta la solubilidad y disminuye su punto de fusión. A elevadas dosis de radiación, los polímeros sólidos se convierten en líquidos

viscosos de bajo peso molecular. Ejemplos de este tipo de polímeros tenemos: poliisobutileno, celulosas, polimetil metacrilato, etc.

Para romper los enlaces de los hidrocarburos por medio de radiación, se necesita menor energía para romper los enlaces sencillos, le siguen las dobles ligaduras, posteriormente las triples ligaduras y por último los compuestos aromáticos, ya que mientras más resonancia haya entre los electrones, más difícil será romper los enlaces. Por otro lado, si tenemos un compuesto aromático junto con un alifático, el primero protegerá al segundo, y por lo tanto necesitaremos más energía para romper los enlaces del compuesto alifático<sup>13</sup>.

Se ha visto que la polimerización en estado sólido presenta ciertas ventajas comparada con la que es iniciada por vía química con peróxidos u otro tipo de catalizadores. Estas ventajas son las siguientes<sup>6</sup>:

- La radiación o bien la temperatura puede interaccionar con el monómero sólido a través de todo su espesor en una forma uniforme, en vez de afectar únicamente la superficie o de penetrar únicamente un poco.
- Es posible para la radiación ionizante iniciar una polimerización del tipo de radical libre o bien iónica.
- Se evita la contaminación con catalizadores químicos.
- Si es necesario retener la estructura cristalina del monómero por alguna razón, existe la posibilidad de que la forma cristalina del polímero replique la estructura cristalina del monómero.

- Los cristales de monómero pueden presentar una alineación única, lo cual puede provocar un alto porcentaje de polimerización, debido a factores estéricos.

- La recombinación de radicales será menor en el estado sólido permitiendo que el término de la reacción sea más prolongado, por lo tanto, habrá un incremento en el porcentaje total de polimerización.

- Otra característica es el hecho de que la difusión de los reactivos es generalmente menor en una fase sólida que en una fase líquida o gaseosa.

En resumen, se puede decir que no se han dado reglas generales para lo concerniente a este tipo de polimerización, sin embargo, se ha encontrado experimentalmente lo siguiente<sup>6</sup>:

1.- El mecanismo de la polimerización en edo. sólido inducida por radiación puede ser iónico o de radicales libres o bien una combinación de ambas; las reglas para determinar que tipo de mecanismo se aplica no están bien definidas.

2.- La estructura cristalina del monómero puede promover o estorbar la polimerización; ambos efectos han sido observados. La estructura cristalina del monómero puede o no influir en la estructura cristalina del polímero. La reacción que se ve influenciada por el arreglo geométrico de los reactivos se llama reacción topoquímica.

3.- La lenta difusión en el edo. sólido es un factor importante, ya que estorba el acceso del monómero a los radicales libres y puede estorbar más fuertemente la terminación de la reacción que se da por la recombinación de los mismos.

CAPITULO II

## POLIDIACETILENOS

Los diacetilenos, como ya se mencionó en un principio, son compuestos cuya estructura general es:



donde R puede ser cualquier grupo.

El estudio que se ha hecho en los últimos 15 años sobre los polidiacetilenos, forma parte de un campo que abarca no solamente la química de los polímeros, sino también a una gran diversidad de áreas de la ciencia, de tal forma que se ha creado una investigación interdisciplinaria permitiendo un gran desarrollo en el conocimiento de estas sustancias.

El origen de toda esta actividad se puede deber a una primera publicación<sup>14</sup> en la cual la reactividad en edo. sólido de ciertos diacetilenos sustituidos se explicó en términos de una reacción de polimerización; el rasgo característico de esta reacción es que forma polímeros altamente cristalinos, con una estructura completamente conjugada<sup>14-16</sup>, replicándose la estructura del monómero, ya que generalmente en las reacciones en estado sólido se pierde la simetría y el orden que había originalmente en las moléculas, en cambio, en este tipo de compuestos no sucede lo mismo, sino al contrario, el monómero lleva a cabo rotaciones específicas dentro de su estructura



de tal forma que la simetría y la posición cristalográfica de las unidades de monómero se retienen, tal como se muestra en la figura 1:

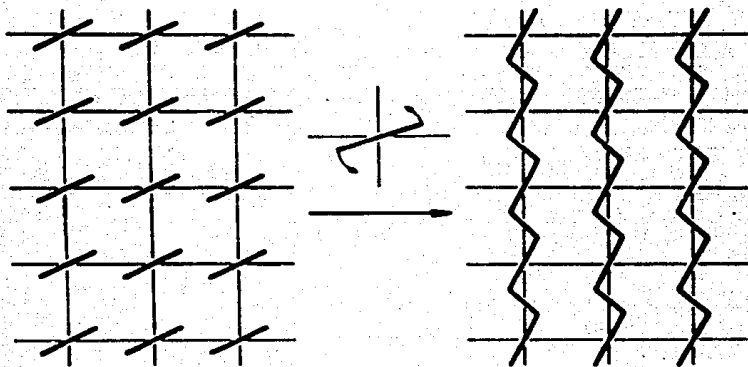


Figura 1. Esquema de una polimerización topoquímica. Transformación de un cristal de monómero a un cristal de polímero.

La simetría del empaquetamiento del monómero determina la simetría de los productos.

Es por esto que se consideran a los polidiacetilenos como los compuestos prototipos para el estudio de la naturaleza y el comportamiento físico de las macromoléculas poli-conjugadas<sup>17-19</sup>.

La química básica de la polimerización de los diacetilenos se fue desarrollando uniendo esfuerzos tanto de químicos, como de físicos especializados en estado sólido. El hecho de que el crecimiento de la cadena toma lugar dentro de la estructura del monómero, ha permitido el estudio de los intermediarios de la reacción utilizando técnicas de Resonancia de espín electrón (RES), Resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopía óptica.

La reacción de polimerización en estado sólido transforma la molécula cristalina de monómero a polímeros también cristalinos, los cuales contienen casi las mismas dimensiones y una perfección estructural similar a la del monómero<sup>14,16,20-26</sup>.

La reacción se muestra esquemáticamente en la figura 2:

(ver siguiente hoja)

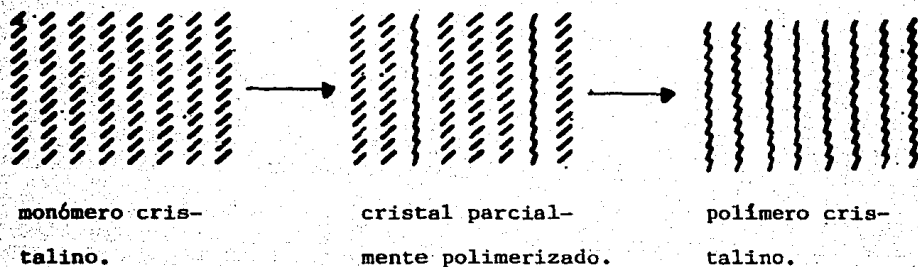


Figura 2. Representación esquemática de una reacción de polimerización en estado sólido. El cristal de monómero parcialmente polimerizado contiene filamentos largos de polímero.

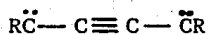
Básicamente la reacción de polimerización en edo. sólido se inicia fotoquímicamente (con radiación gamma o u.v.) o térmicamente (por medio de calor), provocando entrecruzamientos o vibraciones moleculares.

En este tipo de polimerización se aplica el "principio topoquímico", el cual dice que la reacción en edo. sólido se realiza con un mínimo de movimiento atómico y molecular<sup>27</sup>.

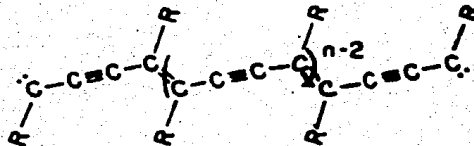
Vemos por lo tanto, que la esteoquímica de los productos, así como el hecho de que ocurra la reacción, son factores que están determinados por la estructura de los cristales de monómero y la posición que adopten entre sí las moléculas de dicho monómero y los grupos reactivos del mismo. Aplicando estos principios, es posible sintetizar polímeros con cadenas extendidas y altamente estereo-regulares, las cuales son imposibles de preparar por otro tipo de métodos.

El mecanismo de esta reacción ha sido de considerable interés en los últimos años, proponiéndose 2 esquemas cualitativos para la polimerización de los diacetilenos<sup>16,27-29</sup>.

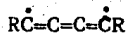
Uno involucra la generación inicial de la especie dicarbeno:



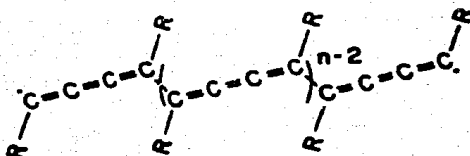
La cual reacciona por medio de una adición 1-4 para dar la cadena de polímero en forma de acetileno<sup>16,30-31</sup>:



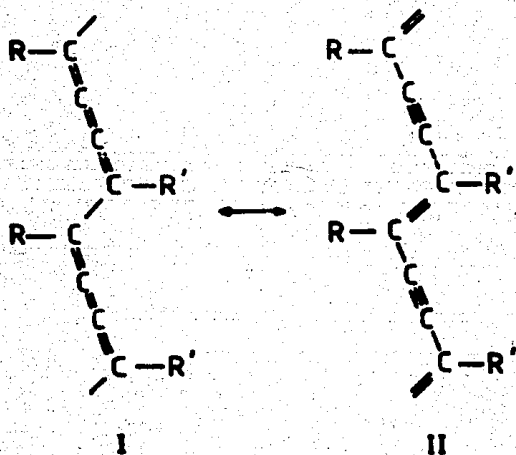
El segundo esquema involucra la formación de la siguiente especie diradicálica:



la cual reacciona también por un mecanismo de adición 1-4 para dar un polímero con la forma de butatrieno<sup>32-34</sup>:

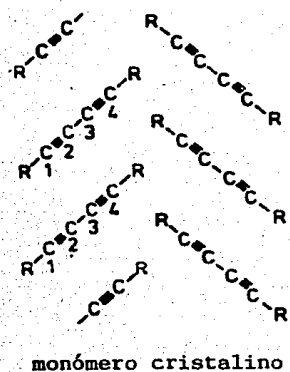


Un argumento en favor de la estructura de butatrieno es que la formación del mismo involucra una menor energía, ya que únicamente se rompe un solo enlace  $\Pi$  C-C en vez de dos que son los que se rompen en el caso de la especie dicarbeno, para dar la forma acetilénica. Estudios tanto de RES, como de espectroscopía óptica<sup>14-20</sup>, han confirmado que el mecanismo de la especie butatrieno es favorecido para polímeros con no más de 7 unidades repetidas; si hay más adición de unidades de monómero, la estructura acetilénica empieza a ser energéticamente más estable, favoreciéndose el mecanismo de la especie dicarbeno.

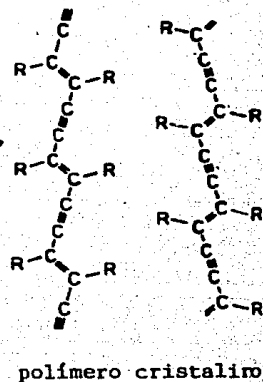


La polimerización en edo. sólido de los diacetilenos cristalinos no sólo ofrece una herramienta única para el estudio de las reacciones topoquímicas, sino que también ofrece modelos atractivos para las reacciones de polimerización en general. Una gran ventaja es la ausencia de desorden<sup>35-37</sup>, el cual siempre se encuentra en las reacciones realizadas en solución y que generalmente obstaculiza el análisis de los pasos individuales de reacción. Se han realizado, como ya se había mencionado, estudios de alta resolución óptica<sup>38-41</sup> y técnicas de resonancia magnética<sup>42-45</sup> para elucidar el mecanismo de reacción. Dichos estudios han dado una información valiosísima de los pasos individuales de reacción, así como de los intermediarios de reacción en la polimerización en estado sólido de los diacetilenos.

Wegner, Sixl, así como otros investigadores, han podido demostrar que los diradicales, los cuales están energéticamente favorecidos y que dan lugar a la especie de butatrieno (I), se han observado solamente en polímeros con una longitud corta de cadena ( $n < 7$ ). En cambio, en cadenas más largas, la alta energía de los intermediarios de carbeno es compensada por la baja energía de la estructura resonante acetilénica (II), es por esto, que esta estructura es la que se expresa para las cadenas de polidiacetilenos.



Productos Intermedios de reacción.



Para realizar esta reacción de polimerización de los diacetilenos es necesario vencer una barrera energética. Hay una rotación molecular de los centros de reacción ( $C_1$  y  $C_4$ ), los cuales al acercarse tienen que actuar contra fuerzas de repulsión provocadas por el acercamiento de dichos átomos, antes de formar los enlaces que los unan. Esto explica por que la reacción requiere usualmente de un exceso de energía suministrada ya sea por radiación u.v. o gamma, para poder iniciar la reacción; sin embargo, también la energía generada térmicamente es suficiente para producir el proceso de polimerización.

Los cristales de los monómeros diacetilénicos son incoloros y solubles en los solventes orgánicos comunes, pero una vez que se exponen a la temperatura o radiación para ser polimerizados por vía sólida se convierten en polímeros altamente coloridos e insolubles en todos los solventes<sup>46</sup>, lo cual es un gran obstáculo para el análisis de

dichas sustancias, ya que no puede determinarse su peso molecular, así como sacar espectros del tipo RMN o U.V. para conocer más sobre su estructura. El color de dichos polímeros proviene de la transición de los electrones  $\pi$  de su esqueleto conjugado. La insolubilidad y el cambio de color de estas sustancias puede utilizarse como un parámetro del grado de conversión de monómero a polímero en función del tiempo de reacción<sup>16</sup>. Este tipo de compuestos son muy poco reactivos en solución, por lo que pueden almacenarse en esta forma para evitar su polimerización por efecto de la luz.

Se ha establecido que la naturaleza del sustituyente R juega un papel muy importante en la polimerización en edo. sólido de los diacetilenos<sup>14,20-21</sup>. Como regla se puede decir que sólo son polimerizables en edo. sólido los diacetilenos que tienen sustituyentes con un alto momento dipolar, o bien, que son capaces de formar puentes de hidrógeno<sup>16</sup>.

Para poder explicar esto, se ha propuesto el siguiente mecanismo<sup>20,47</sup>:

Las moléculas individuales de monómero se alinean unas con otras tomando la forma de una escalera, en donde los peldaños van a ser la parte polimerizable de cada monómero, es decir, los triples enlaces conjugados; cada molécula de monómero se encuentra fuertemente unida a la otra a través de los puentes de hidrógeno formados por los sustituyentes R que contienen cada molécula de monómero adyacente. La reacción se efectúa con la inclinación sucesiva de cada escalón, es decir,



las triples ligaduras del monómero. Simultáneamente, el polímero se forma por medio de una reacción de adición 1-4 a los triples enlaces conjugados, formando así, una estructura completamente conjugada<sup>47</sup>.

Ver figura 3:

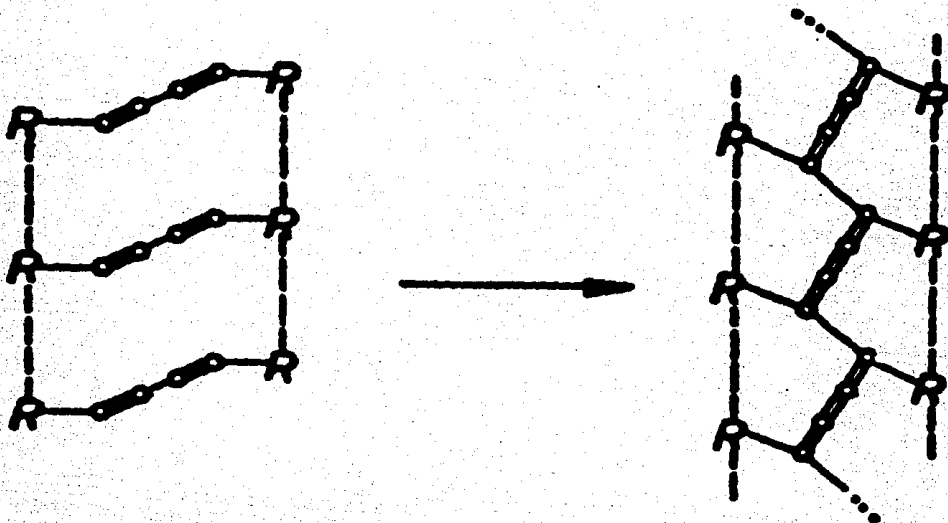


Figura 3.

Es importante aclarar que en la figura anterior, se puso la estructura del polímero en forma de butatrieno, pero como ya se ha dicho, también puede adoptar la estructura acetilénica.

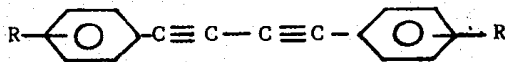
En la Tabla A, se pueden ver los resultados de la reactividad de varios diacetilenos en la polimerización por estado sólido con distintos grupos sustituyentes para confirmar lo anteriormente explicado<sup>47</sup>

SUSTITUYENTE (R)      POSICION      % POLIMERIZACION

H	-	- - -
-NO <sub>2</sub>	orto	2
-NO <sub>2</sub>	meta	3.5
-NO <sub>2</sub>	para	- - -
-NH <sub>2</sub>	orto	- - -
-NH <sub>2</sub>	meta	- - -
-NH <sub>2</sub>	para	- - -
-NH-C(=O)-CH <sub>3</sub>	orto	19
-NH-C(=O)-CH <sub>3</sub>	meta	25
-NH-C(=O)-CH <sub>3</sub>	para	- - -
-NH-C(=O)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	orto	0.2
-NH-C(=O)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	meta	3
-NH-C(=O)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	para	- - -

TABLA A.

Estructura general:

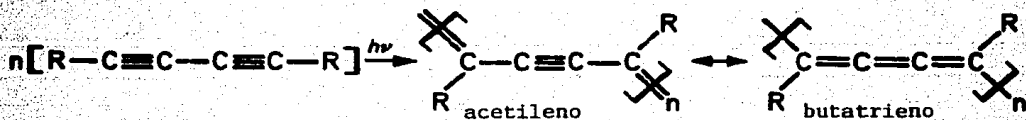


Los resultados dados en la Tabla A nos muestran que la reactividad del triple enlace conjugado de los diacetilenos depende tanto de la naturaleza del sustituyente, así como de la posición del mismo en el anillo, ya que los grupos R van a provocar un arreglo molecular específico, permitiendo que los centros reactivos de la molécula se acerquen y orienten para reaccionar entre sí. La razón de porqué es también importante la posición del sustituyente en el anillo no se ha encontrado lo cual permite ampliar el campo de investigación de estos compuestos.

Vemos entonces, que el objetivo es, por lo tanto, producir cristales en los cuales los monómeros, cada uno con sus centros potencialmente reactivos, se orienten de tal forma que puedan rotar para que se ligen o unan con sus vecinos. El arreglo óptimo de las moléculas de monómero se obtiene escogiendo a los sustituyentes R adecuados.

- Mecanismo de reacción<sup>27</sup>:

La polimerización de los monómeros diacetilénicos se describe generalmente con la siguiente reacción:



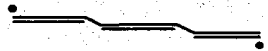
donde  $h$  = constante de Plank,

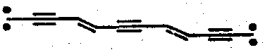
$\nu$  = frecuencia de la energía de radiación.


Se puede dividir el proceso de polimerización en tres tipos básicos de reacciones:

- 1.- Reacción de iniciación,
- 2.- Reacción de propagación,
- 3.- Reacción de terminación.

A partir de datos espectroscópicos, se llegó a la conclusión de que el mecanismo de polimerización se describe a través de 3 diferentes intermediarios de reacción, estos son<sup>27</sup>:

a) los diradicales (DR):  , dando cadenas en la forma de butatrieno con n = 2.

b) los dicarbenos (DB):  , dando cadenas en la forma acetilénica con n = 7.

c) los carbenos asimétricos (CA):  , dando cadenas en la forma acetilénica, con n = 2.

Se explicará a continuación los pasos individuales de la reacción de polimerización en estado sólido, empezando por la fotopolimerización y posteriormente por la termopolimerización.

#### a) Fotopolimerización<sup>27</sup>:

Esta forma de polimerización en estado sólido es la que utiliza radiación, ya sea gamma o U.V.

El mecanismo de la fotopolimerización se divide en tres etapas:

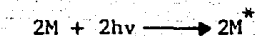
- 1.- Reacción de fotoiniciación: que consiste básicamente en la formación de los monómeros reactivos.
- 2.- Reacción de fotopropagación: la cual es la adición de moléculas de monómero a dímeros reactivos: (DR<sub>2</sub>, CA<sub>2</sub>).

3.- Reacción de fototerminación: el crecimiento de las moléculas de polímero se detiene por la combinación de los dímeros reactivos entre sí.

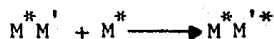
Se ha demostrado a través de experimentos de RES, que la formación de los dímeros  $DR_2$  y  $CA_2$  depende en forma cuadrática de la intensidad de la radiación <sup>48-49</sup>, mientras que las reacciones de propagación y terminación son linealmente dependientes de la misma. Por lo tanto la fotoiniciación del dímero es una reacción bimolecular en contraste con las reacciones de fotopropagación y fototerminación, que son mono moleculares.

Explicaremos más ampliamente cada una de las etapas anteriormente mencionadas:

- Reacción de fotoiniciación: en la reacción bimolecular de iniciación dos moléculas de monómero deben de ser primero fotoexcitadas, de acuerdo con:

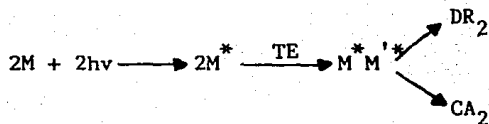


después por un proceso de transferencia de energía (TE), la energía de excitación se transfiere a la molécula vecina que tenga el centro de reacción más inmediato, este centro de reacción tiene una estructura de radical, la cual la obtiene por la excitación electrónica de la molécula de monómero  $M^*$ . El proceso de transferencia de energía se describe como:



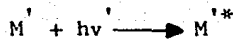
donde  $M'$  es la molécula de monómero que esta adyacente.

Se puede describir la reacción de fotoiniciación con la siguiente ecuación:

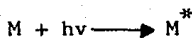


La reacción de fotoiniciación solamente es posible si se lleva a cabo la excitación de la moléculas de monómero ( $M^*$ ). No hay formación de dímero si el cristal de monómero es irradiado por debajo de su banda de absorción localizada generalmente alrededor de 310 nm.

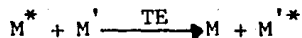
- Reacción de fotopropagación: paralelo al proceso de fotoiniciación, (con  $h\nu$ ), el proceso de fotoadición se lleva a cabo. Después de la formación del dímero, se sigue a la del trímero y así sucesivamente. La propagación de la cadena a través de DR o CA se lleva a cabo por la fotoadición de las moléculas de monómero adyacentes ( $M'$ ) a los centros de reacción. Las moléculas  $M'$  contienen una energía menor por la perturbación introducida a sus centros de reacción y pueden ser excitadas directamente:



o bien indirectamente a través de moléculas de monómero no perturbadas (o no excitadas):



y la subsecuente transferencia de energía:

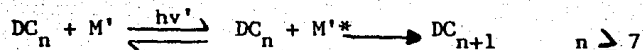
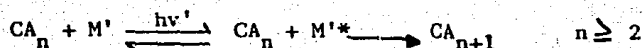
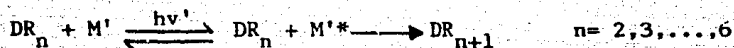


la reacción de propagación esta, por lo tanto en competencia con la reacción de iniciación.

La excitación directa de las moléculas  $M'$  se lleva a cabo con luz u.v. de una energía abajo de la que absorbe el monómero, es decir,  $hv' < hv$ .

La reacción de propagación se va dando y a su vez la reacción de terminación va formando polímeros estables.

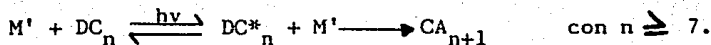
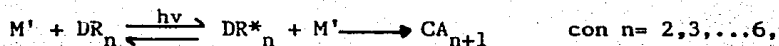
La reacción de fotopropagación que se lleva a cabo por la adición de moléculas de monómero adyacente  $M'$  a los centros de reacción DR, CA y DC se puede describir según las siguientes ecuaciones<sup>27</sup>:



- Reacción de fototerminación: paralela a las reacciones de fotoiniciación con  $(hv)$  y a las de fotoadición  $(hv')$ , se observa la reacción

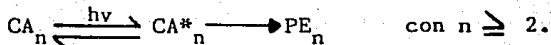
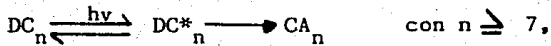
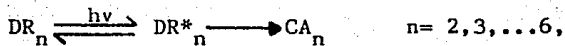
de fototerminación. Los centros de reacción DR y CA, son excitados indirectamente por medio de una transferencia de energía del monómero. La reacción de terminación está, por lo tanto, en competencia con las reacciones de fotoiniciación y fotopropagación.

La reacción de terminación puede envolver una reacción de inserción intermolecular, tal como se describe en las siguientes ecuaciones:



donde PE = polímero estable.

O bien, se puede presentar una reacción de inserción intramolecular, en donde ya no hay más adición de moléculas de monómero a las cadenas poliméricas, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones:





## b) Termopolimerización<sup>27</sup>:

Con respecto a la polimerización térmica, se ha visto que solamente difiere de la fotopolimerización en el mecanismo de iniciación de la reacción, ya que en el caso de la termopolimerización se suministra con temperatura, en cambio en el caso de la fotopolimerización se suministra con radiación, provocando la excitación del monómero. En cambio el mecanismo de propagación y terminación es esencialmente el mismo en ambos métodos. Al igual que en la fotopolimerización, en la termopolimerización no se observan reacciones reversibles, es decir, que un polímero ya formado se regrese de nuevo a monómero.

Se ha observado que en la polimerización térmica a mayor temperatura el tiempo que se requiere para la conversión de monómero a polímero es menor, tal como lo podemos ver en la figura 4:

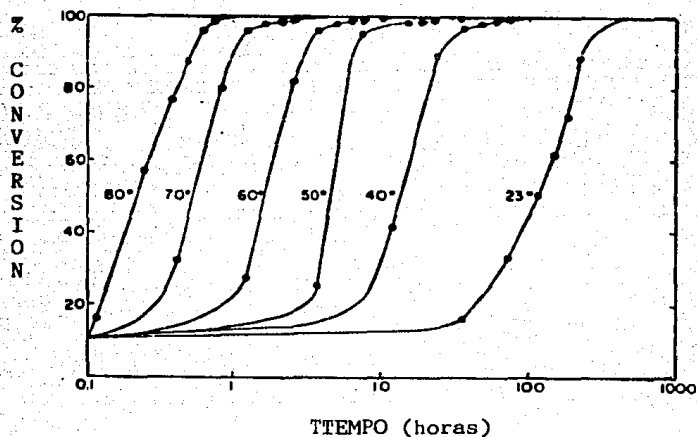


Figura 4. Conversión de un monómero diacetilénico a polímero en función del tiempo, a diferentes temperaturas<sup>48</sup>.

En cambio, en la fotopolimerización, la velocidad de reacción depende básicamente de la intensidad de la dosis de radiación.

En resumen, se puede decir que las especies que inician la reacción de polimerización diacetilénica es un dímero diradicálico, el cual se convierte a un DC o un CA a medida que la longitud de la cadena del polímero se incrementa a más de 6 unidades de monómero. Este dímero se puede generar tanto térmicamente, en donde la energía de activación de las moléculas de monómero esta determinada por la energía que se requiere para provocar el movimiento vibracional de las moléculas para reducir así la distancia que hay entre los carbonos 1 y 4, la cual es aproximadamente de 3.6 Å y se reduce a 2 Å. O bien, puede ser generado por medio de excitación electrónica de la parte diacetilénica de la molécula por medio de radiación gamma o u.v. Argumentos estéricos requieren que la excitación electrónica de la parte diacetilénica tiene que ir acompañada por una excitación vibracional para poder promover la formación del dímero, de otra manera la distancia entre el C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sería prohibitivamente grande. Lo anterior se muestra en la figura 5:

(ver siguiente hoja)

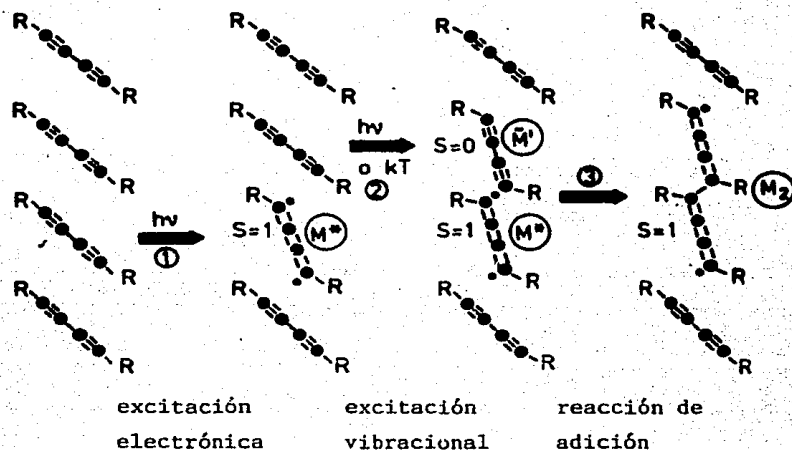


Figura 5. Esquema de reacción, donde se puede ver la formación del dímero; 1.- formación del monómero diradicálico  $M^*$ ; 2.- distorsión de la molécula adyacente de monómero  $M^*$ ; 3.- formación de la molécula de dímero diradicálico  $M_2$  por adición 1-4.

Se ha comprobado experimentalmente que la cantidad de energía que se requiere para iniciar la polimerización por edo. sólido de los diacetilenos es menor por vía térmica que por medio de radiación, lo anterior se muestra en la figura 6<sup>27</sup>:

(ver siguiente hoja)

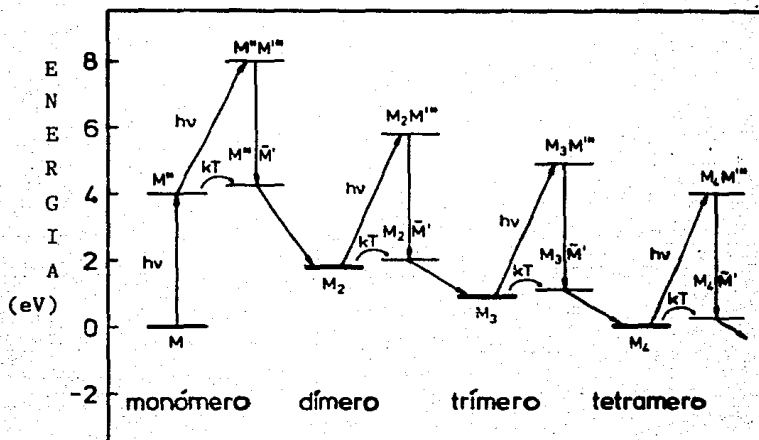


Figura 6. Niveles de energía requeridos para la polimerización térmica (kT) y fotoquímica (hv).

En la figura 7, podemos comparar la conversión que hay con respecto al tiempo de la termopolimerización y la fotopolimerización a través de rayos gamma.

(ver siguiente hoja)

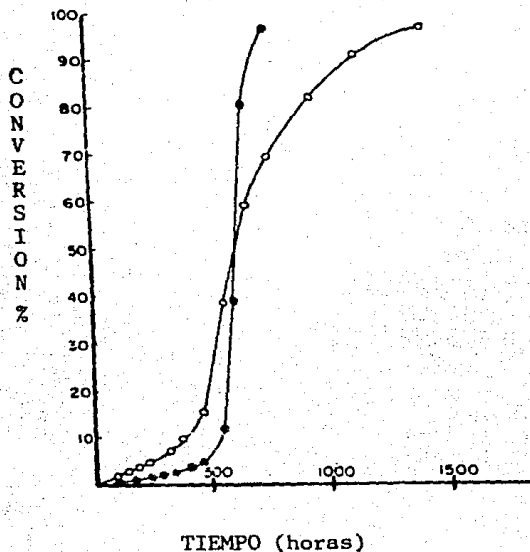


Figura 7<sup>48</sup>. ( ● ) Termopolimerización. ( ◻ ) Fotopolimerización.

Se puede decir, viendo la figura 7, que la reacción procede homogéneamente en ambos casos y que no hay degradación de productos en la polimerización por radiación<sup>48</sup>. Por otro lado, es importante mencionar, que morfológicamente hablando, los polímeros obtenidos en forma térmica y fotoquímica no difieren mucho uno del otro, incluso los espectros de ambos son muy similares y regularmente no presentan una gran diferencia.

#### - Propiedades de los polidiacetilenos:

Una de las características especiales de estos compuestos es que debido a su estructura completamente conjugada, la cual es un sistema unidimensional (plano) de electrones  $\pi$ , presentan propieda-

des ópticas y electrónicas<sup>12</sup>, 49-50 . Es importante aclarar que estas propiedades se las da la estructura conjugada de la cadena y no los sustituyentes R.

Después de la exposición al calor, o bien a la radiación, los diacetilenos pasan de monómeros incoloros a polímeros fuertemente coloridos. El color proviene de la transición de los electrones  $\pi$  de la estructura conjugada del polímero; este cambio de color asociado a esta estructura es la clave para la aplicación de los polímeros en muy diversas formas, ya que el cambio de color nos puede decir si un producto ha sido procesado correctamente, o si se ha expuesto a un ambiente que pueda degradar su calidad. Puede ser monitor de tiempo, temperatura, humedad, presión, exposición a la radiación, a gases, pH, etc<sup>51</sup>. Ya sea que esten impresos, pintados o depositados en un substrato tal como el papel. Pueden ser también dosímetros de temperatura y radiación, teniendo una sensibilidad para cubrir un rango de dosis desde 50 rad hasta 50 Mrad<sup>27</sup> (ver apéndice A).

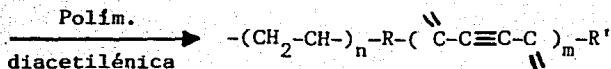
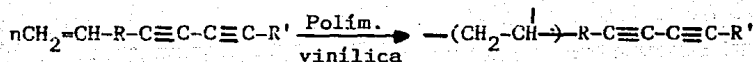
También debido a sus propiedades electrónicas dadas por su estructura, pueden tener aplicación de semiconductores<sup>38-41</sup>.

Definitivamente se puede decir que los polidiacetilenos son una clase de compuestos con un gran campo de aplicaciones tanto en el campo de la electrónica, así como en el de la tecnología de las señales ópticas<sup>52</sup>.

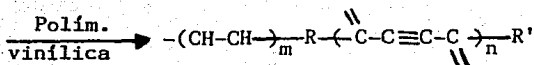
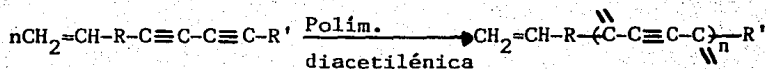
- Fenil-4'-vinil fenil butadi-ino (PVPB):

La polimerización en estado sólido de los diacetilenos ha sido estudiada por múltiples autores, desde que Wegner reportó la polimerización de varias de estas sustancias<sup>53</sup> por este método, provocando la realización de múltiples estudios acerca de las propiedades y aplicaciones de estos compuestos.

Sin embargo, se ha visto que los polidiacetilenos no presentan fuerza mecánica, por lo que se pretende encontrar polímeros altamente conjugados y que además contengan una buena resistencia mecánica. Para esto, se pretende estudiar la polimerización de monómeros que contengan grupos tanto acetilénicos, (los cuales nos dan la conjugación de la molécula) y grupos vinílicos, (los cuales nos dan la resistencia mecánica deseada), de tal forma que la polimerización de ambos grupos proceda separadamente<sup>53</sup>:

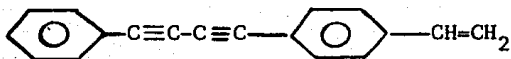


o bien:

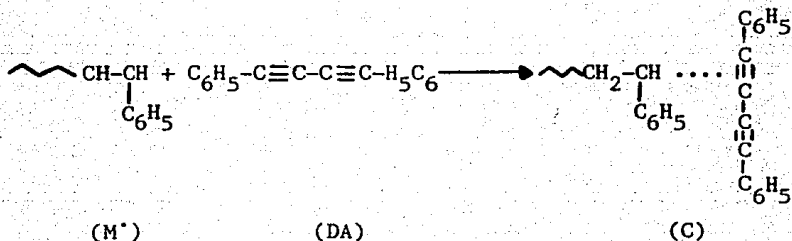


donde R puede ser un grupo fenilo, un éster, éter, amida, etc. y R' puede ser un grupo alquilo, arilo, etc.

En este trabajo estudiamos el PVPB<sup>54</sup>:



Se ha hecho la polimerización de este monómero en solución<sup>54</sup>, utilizando diversos catalizadores, y se ha observado que la reacción procede por vía aniónica, dando el polímero vinílico: Poli-(p-fenil butadinil estireno); sin embargo, el porcentaje de polimerización que se obtiene es muy bajo, además el peso molecular decrece con el incremento de la concentración del grupo diacetilénico, lo cual sugiere que existe una gran estabilidad del radical de PVPB generado debido a la alta resonancia que hay en este grupo, o bien, a la interacción de los radicales propagadores con el grupo diacetilénico<sup>54</sup>:



La concentración del grupo diacetilénico DA es bastante más alta que la del radical M\*, casi todos los radicales están en forma de complejo C y la propagación dependerá, por lo tanto de la disociación del mismo:



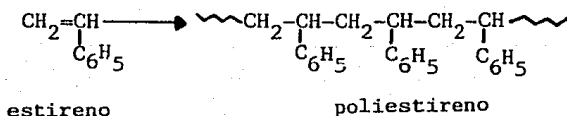


el cual es, por lo tanto, el paso determinante de la velocidad de reacción.

Por otro lado, hay que recordar que esta polimerización del PVPB, fue en solución<sup>54</sup>, se piensa que si se hace por medio de estado sólido, la difusión o propagación de los radicales será menor, habiendo por lo tanto una menor interacción de estos con el grupo acetilénico, lo que propiciará un incremento en el rendimiento de la polimerización, esperando también que no solo polimerize la parte vinílica, sino también la acetilénica, para así obtener un polímero con propiedades de alta resistencia mecánica, así como propiedades ópticas y electrónicas dadas por el grupo acetilénico.

Hablando de la polimerización vinílica, se sabe que un doble enlace se abre y se forman enlaces sencillos, por lo tanto, el arreglo geométrico de las moléculas de monómero es importante, ya que, como se ha visto anteriormente, la geometría de la estructura cristalina puede determinar si la reacción se lleva o no a cabo.

El estireno polimeriza por vía radicales libres, en donde estos se adicionan al doble enlace del monómero: primero la adición del radical libre generado por el iniciador y luego la de la molécula creciente del polímero<sup>5</sup>. Esto constituye, desde luego, un ejemplo de polimerización por reacción en cadena:



### CAPITULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

Para realizar la polimerización en estado sólido del PVPB, se utilizaron diferentes métodos, tales como temperatura, radiación gamma, radiación u.v. y emulsión (ver apéndice B); después de los cuales se procedía a caracterizar la muestra obtenida (polímero). Los resultados encontrados se mencionarán en el siguiente capítulo, en este trataremos exclusivamente de la descripción de cada método, así como de las variables utilizadas en cada uno.

### a) Termopolimerización:

La polimerización térmica se llevó a cabo en un baño de control de temperatura, marca Colora Tauchkuhler; modelo Ultra.

Las variables utilizadas en este método fueron:

- Temperatura: 60, 65, 70 y 80°C.
- Tiempo: 120, 192 horas.
- Con y sin atmósfera de nitrógeno.

Cada muestra de 0.5g de monómero se puso dentro de tubos de ensayo Pyrex. Las muestras que se hicieron con atmósfera de  $N_2$  recibieron un flujo de este gas durante 30 minutos, proveniente de un tanque de  $N_2$  calidad industrial marca Infra; posteriormente fueron selladas herméticamente con un tapón especial de hule; las que no tuvieron atmósfera de este gas, se taparon con un tapón de hule normal; después de llevaron las muestras al baño anteriormente descrito, el cual estaba previamente lleno de agua a la temperatura deseada y se pusieron dentro de él durante el tiempo y temperatura requerida.

Se debe de evitar que la luz induzca o favorezca la polimerización poniendo la reacción en la oscuridad para medir el efecto únicamente de la temperatura en la polimerización<sup>47</sup>.

#### b) Fotopolimerización:

Aquí se utilizó tanto radiación gamma como u.v., por lo que dividiremos en dos partes este método de polimerización:

##### - Radiación gamma:

La polimerización por medio de radiación gamma se llevó a cabo en un Gammabeam 651 PT que consta de 9 fuentes móviles de <sup>60</sup>Co alojadas en un cuarto de irradiación y en una alberca con agua altamente purificada que funciona como blindaje. La intensidad de radiación que reciben las muestras depende de su ubicación dentro del cuarto de irradiación.

Las variables utilizadas en este método fueron:

- Intensidad de dosis: 0.865, 1.2 Mrad/hora.
- Dosis de radiación: 26.27, 31.2, 53.96 Mrad.
- Presión: ninguna y 12 Ton.
- Ambiente: vacío y aire.

Las pastillas hechas a 12 Ton. de presión se hicieron tomando el monómero y comprimiéndolo en una prensa hidráulica, modelo Beckman P.16. Todas las muestras se metieron en tubos de ensaye Pyrex y las que iban al vacío se sellaron.

La dosimetría de la fuente se llevo a cabo utilizando el dosímetro de Fricke (ver apéndice A).

- Radiación U.V.:

La polimerización por medio de radiación u.v. se llevo a cabo con una lámpara de mercurio de alta presión.

Las variables utilizadas en este método fueron:

- Intensidad de dosis:  $2.3 \times 10^{-8}$ ,  $4.1 \times 10^{-8}$  Einstein/hora.
- Dosis de radiación:  $1.15 \times 10^{-6}$ ,  $2.19 \times 10^{-6}$  Einstein.

Se tomaron para cada muestra 0.3g de monómero, los cuales se pusieron en un tubo de ensaye Pyrex, al cual se le agregó 5 ml. de agua y 0.3 ml de isopropanol (este último para disminuir la tensión superficial), posteriormente el tubo se cerraba y se le introducía a través de una pipeta Pasteur flujo de nitrógeno constante, posteriormente se colocaba el tubo dentro de un baño de agua a temperatura ambiente en donde se encontraba sumergida la lámpara de Hg, (el baño de agua era simplemente el sistema de enfriamiento de la lámpara), el tubo se encontraba a una distancia de 6 cm. con respecto a la lámpara. La dosimetría de la lámpara se realizó utilizando un dosímetro de Ferrioxalato de potasio, (ver apéndice A).

- Polimerización por emulsión: (ver apéndice B)

Las variables utilizadas en este método fueron:

- Temperatura: 45, 65°C.
- Tiempo: 48, 72, 120 horas.
- Concentración reactivos: estandar\* y el doble de esta.

La forma como se hizo esta polimerización fue: en un matraz kitasato de 250 ml se agregan 50 ml de agua, 0.5g de monómero, 1 ml\* de una solución de Persulfato de potasio 0.0185 M, (5% en peso con respecto al monómero), el persulfato funciona como iniciador de la reacción ya que actúa como radical libre; y 0.3g\* de lauril sulfato de sodio, (3% en peso), este reactivo actúa como agente tenso activo; la reacción se pone con atmósfera de nitrógeno constante. El matraz se encuentra dentro de un baño de aceite, el cual esta sobre una parrilla Thermo-lyne, modelo SP-A1025B, la cual regula tanto la agitación como la temperatura de la reacción.

Es importante mencionar que todos los reactivos que se utilizaron para este método así como para los análisis de caracterización de las muestras obtenidas fueron de la marca Merck, grado analítico.

También se hicieron las polimerizaciones combinando los métodos:

- Emulsión + radiación gamma:

Se realizó la polimerización en emulsión en la misma forma descrita anteriormente, en las siguientes condiciones:

- Temperatura = 45°C

- Tiempo = 120 horas

el polímero obtenido se irradió con radiación gamma en estas condiciones:

- Intensidad de dosis = 1.3 Mrad/hora

- Dosis de radiación = 72.15 Mrad

- Emulsión + radiación U.V.:

Se realizó la polimerización en emulsión en las siguientes condiciones:

- Temperatura = 45°C
- Tiempo = 72 horas

el polímero obtenido se irradió con radiación U.V. en las siguientes condiciones:

- Intensidad de dosis =  $2.3 \times 10^{-8}$  Einstein/hora
- Dosis de radiación =  $1.15 \times 10^{-6}$  Einstein
- Temperatura + radiación gamma:

Se irradiaron muestras del monómero PVPB con rayos gamma al mismo tiempo que se ponía temperatura, para esto se introducía la muestra de monómero en un tubo de ensaye el cual se ponía en un baño María regulador de temperatura marca Precision Cientific, modelo THCLO-83.

Las condiciones en que se realizó esta polimerización fueron:

- Temperatura = 68°C
- Intensidad de dosis = 0.88 Mrad/hora
- Dosis de radiación = 50 y 51.8 Mrad
- Presión = 12 Ton

Después de efectuada cada polimerización se procedía a los análisis de caracterización de los polímeros obtenidos de la manera descrita a continuación:

### - Caracterización de los polímeros obtenidos:

Todas las muestras de polímero que se obtuvieron a partir de las diversas polimerizaciones efectuadas se analizaron de la misma forma:

Se toma la muestra previamente polimerizada por edo. sólido y se le agrega Metanol caliente para disolver el monómero que no haya polimerizado, (ya que este es soluble en este solvente, no así el polímero), posteriormente se filtra en un equipo de filtración al vacío y se deja un tiempo a que se seque bien la muestra en el embudo (shoot) de filtración, posteriormente se pesa la cantidad de muestra (polímero) que quedó en el mismo, para saber así por diferencia de peso cual fue la cantidad de polímero obtenida, (el shoot se pesó previamente vacío y limpio).

Después al polímero obtenido se le hicieron pruebas de solubilidad en diferentes solventes orgánicos, tales como: THF,  $\text{CCl}_4$ , dimetil formamida,  $\text{CHCl}_3$ , etc. Sin embargo, para fines prácticos, vamos a referirnos a la solubilidad del polímero en cloroformo exclusivamente. Los polímeros obtenidos fueron en su mayoría parcialmente solubles en este solvente.

Posteriormente, a diversas muestras obtenidas (tanto las partes solubles como insolubles), se les hicieron diferentes análisis, tales como:



- Espectroscopía infraroja<sup>55</sup>: para tener una idea de la presencia de dobles y triples ligaduras en los polímeros, para esto se utilizó un espectrofotómetro infrarojo Perkin Elmer, modelo 1420.
- Espectroscopía U.V.: para determinar su espectro de absorción, este análisis se hizo utilizando un blanco de cloroformo en un espectrofotómetro U.V./vis Fast Scan Perkin Elmer 553, modelo C 553-0000, y utilizando un graficador de espectros U.V./vis Perkin Elmer R 100 Recorder, modelo C 0050005.
- Análisis de rayos x: estos se realizaron en la división de estudios de posgrado de la facultad de química de la U.N.A.M., y se determinó simplemente si las muestras eran o no cristalinas. El aparato que se utilizó fue: Philips PW 1410 X Ray Spectrometer y Philips Pulse Shaper PW 1365.
- Análisis termogravimétrico (TG): para saber a que temperatura se empieza a descomponer el polímero y qué porcentaje del mismo es el que se pierde. El aparato utilizado fue un analizador de termogravimetría, marca Dupont Instruments, modelo 990.
- GPC: para determinar el peso molecular de los polímeros, para esto se hicieron soluciones en cloroformo, utilizando un IBN 10  $\mu$ m (100-900 MW), con columnas Zorbax 60 S (Dupont  $10^2 - 10^4$  MW) y 300 S (Dupont  $3 \times 10^3 - 3 \times 10^5$  MW) y un detector de U.V. espectrofísico, modelo 8200. Estos análisis se realizaron en la Universidad Autónoma de Sonora, en Hermosillo, Son.

Los espectros U.V. que se tomaron, así como los GPC, se hicieron solamente para las muestras solubles, ya que para las insolubles esto no se puede hacer, (lo cual es un fuerte obstáculo para el análisis de los polímeros), ya que son insolubles en todo tipo de solventes orgánicos comunes.

Como es de suponerse, todos estos análisis se le hicieron al monómero, para así tener un patrón de referencia con el cual comparar los distintos polímeros obtenidos.

Es importante mencionar que también se hizo la recuperación del monómero que no reaccionó durante las polimerizaciones efectuadas.

## CAPITULO IV

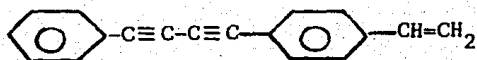
## RESULTADOS Y DISCUSION:

Los resultados obtenidos de las distintas polimerizaciones, así como de la caracterización de las mismas, se muestran a lo largo de este capítulo.

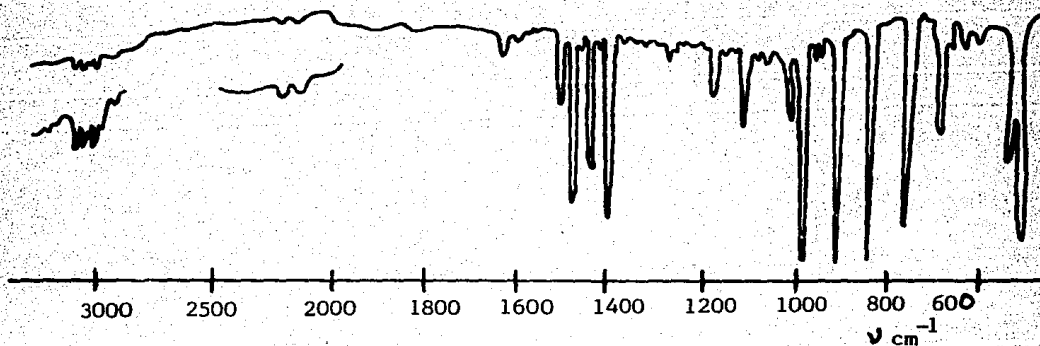
Empezaremos dando las características del monómero PVPB.

### - Monómero PVPB:

Sólido cristalino, color blanco, con apariencia de hojuelas, soluble en Metanol, fotosensible, punto de fusión = 77°C, peso molecular 228 g/mol.



### - Espectro Infrarojo:



Espectro I.R. PVPB.

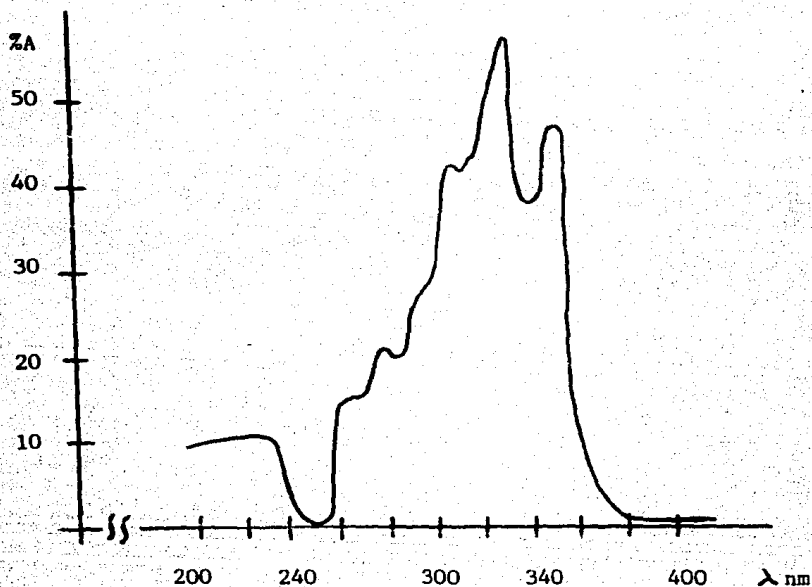
<u>banda (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>grupo</u>	<u>tipo de vibración</u>	<u>observaciones</u>
3080	=CH <sub>2</sub>	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub>	metileno terminal
3020	=CH-	vibración CH <sub>2</sub>	las bandas arriba de 3000 sugieren la presencia de compuestos insaturados.
1645	R-CH=CH <sub>2</sub>	vibración C=C	vinilo terminal.
1415	R-CH=CH <sub>2</sub>	∠ CH	banda tijera dentro del plano.
990 y 910	R-CH=CH <sub>2</sub>	∠ CH	banda tijera fuera del plano.
1860-1800	R-CH=CH <sub>2</sub>	sobretono	
2260-2190	-C≡C-		
1600-1450	fenilo		insaturación aromática.
840			sustitución para.
760 y 690			sustitución mono.

Nos podemos dar cuenta que el espectro coincide perfectamente con la estructura del monómero.

Análisis I.R. del PVPB.

- Espectro U.V.:

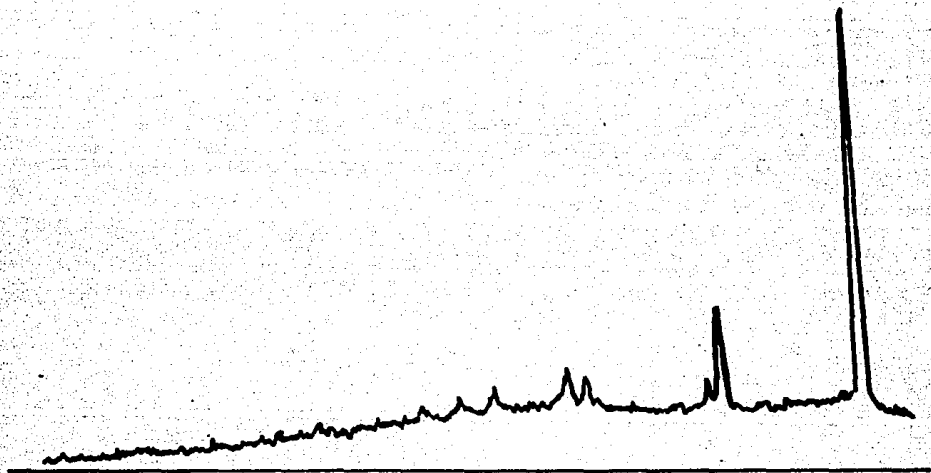
El siguiente espectro se tomó en el rango del U.V. (400-190 Å), ya que la solución en cloroformo que se hizo del monómero es incolora.



Espectro U.V. del PVPB.

Vemos que sus principales bandas de absorción están en: 342, 320 y 271 nm.

- Análisis de Rayos X:

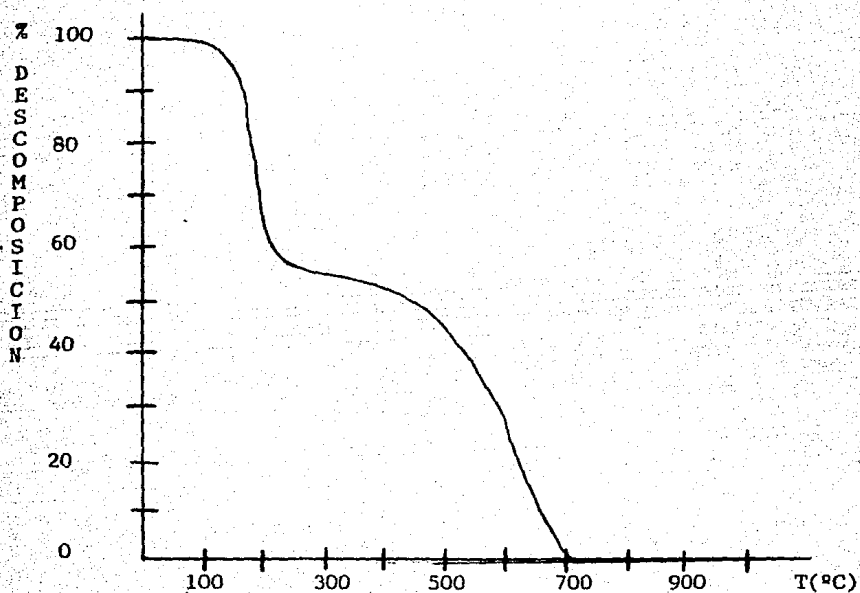
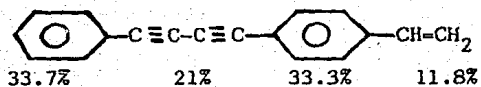


R.X. del PVPB.

Vemos que la estructura es completamente cristalina.

- Análisis de T.G.:

Primero es importante decir que la pérdida de peso que puede tener el monómero es la siguiente:



T.G. del PVPB.



Vemos que a 225°C empieza a descomponerse, llegando a perder un 42.5% de su peso. Para poder saber que parte pierde se podría utilizar la espectroscopía de masas, sin embargo esto se dificulta debido a la insolubilidad de la mayoría de las muestras.

- Termopolimerización:

A continuación se muestra la Tabla B, donde se presentan los resultados de este método:

<u>MUESTRA</u>	<u>T-I</u>	<u>T-II</u>	<u>T-III</u>	<u>T-IV</u>	<u>T-V</u>	<u>T-VI</u>	<u>T-VII</u>
TEMP. (°C)	60	60	65	70	70	70	80
TIEMPO (horas)	120	120	120	120	120	192	120
FLUJO N <sub>2</sub>	sí	no	no	sí	no	no	no
% POLIM.	0.16	0.28	0.06	5.6	21.48	60.7	100
% SOLUB. (CHCl <sub>3</sub> )	100	100	100	100	-----	42.12	----
P.F.(°C) parte solub.	55	55	----	50-80	----	64	----
P.F.(°C) parte insol.	----	----	----	----	>290	>290	>290
Color parte solub.	a.c.	a.c.	a.c.	a.c.	----	a.c.	----
Color parte insol.	----	----	----	----	a.f.	a.f.	café
I.R.	----	----	----	----	----	*	*
U.V.	----	----	----	----	----	*	----
R.X.	----	----	----	----	----	*	*
T.G.	----	----	----	*	----	*	*

Tabla B. Termopolimerización.

Clave letras:

P.F. = Punto de Fusión.

a.c. = amarillo claro.

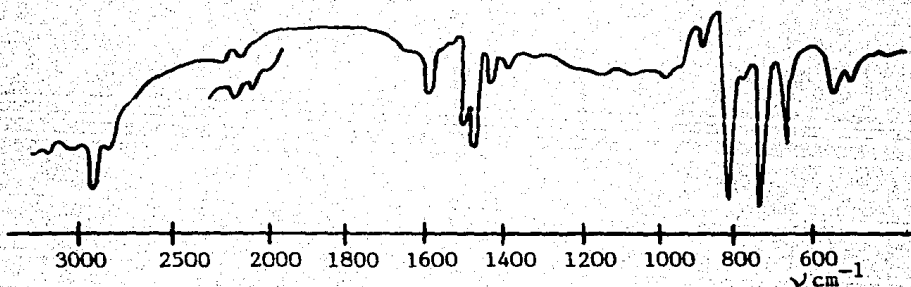
a.f. = amarillo fuerte.

Podemos ver en la tabla B, que a mayor temperatura, mayor rendimiento de polimerización, lo cual es un indicio de la energía que necesitan las moléculas de monómero para empezar a reaccionar. Por otro lado, es importante mencionar que la muestra T-VII, fué la única que se hizo a una temperatura mayor a la del punto de fusión del monómero (77°C), por lo que la polimerización fue del 100%, tal como se ha reportado en la literatura<sup>27,54</sup>, ya que se pierde todo el orden en las moléculas y estas polimerizan desordenadamente. También vemos que a mayor tiempo mayor polimerización, ya que a la misma temperatura (70°C), pero mayor tiempo (192, en vez de 120 horas), el rendimiento de la polimerización es considerablemente mayor, manteniendo las demás condiciones de reacción iguales. También se observa que el flujo de nitrógeno no favorece en nada la polimerización, ya que vemos que a las mismas condiciones de tiempo y temperatura, variando nada más la atmósfera de la reacción, el rendimiento de polimerización se ve claramente afectado. Refiriéndonos ahora a los puntos de fusión, notamos que las partes solubles funden generalmente a temperaturas muy bajas, incluso a menores de la del monómero, y las partes insolubles, en cambio, resisten temperaturas mayores a los 290°C, todo esto nos da un indicio de que tanto ha polimerizado el monómero; también notamos que el color de estas partes solubles es siempre un amarillo muy claro,

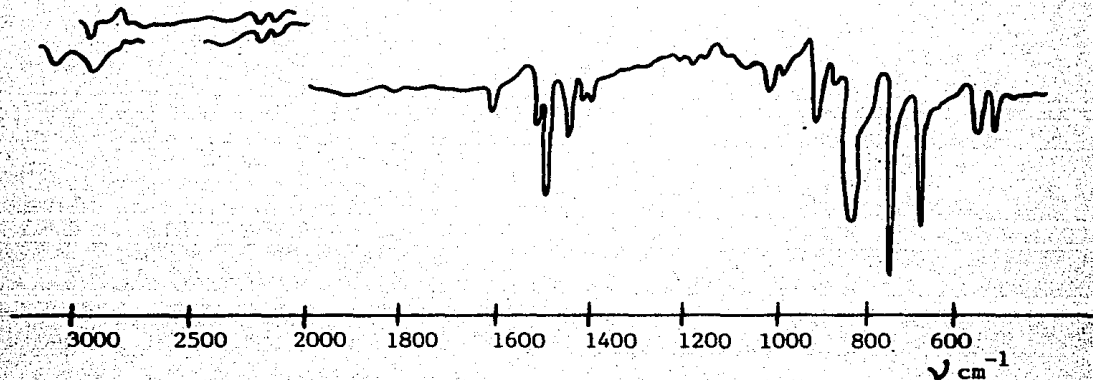
casi blanco, no así el de las partes insolubles, mostrando un color mucho más fuerte, lo cual se puede deber a la conjugación de los enlaces que debe presentar la estructura del polímero. Todos los polímeros obtenidos por este método, a excepción del T-VII, tienen una apariencia de polvo fino, no así el T-VII que presenta una gran dureza y parece como si fuera un pedazo de baquelita.

Mostraremos solamente algunos de los análisis más representativos que se hicieron:

- Infrarojo:



I.R. muestra T-VI



I.R. muestra T-VII

El análisis de ambos espectros se muestra a continuación:

<u>banda (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>grupo</u>	<u>tipo de vibración</u>	<u>observaciones</u>
2920	-CH <sub>2</sub> -	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub> .	
2260-2190	-C≡C-		señal débil.
1600-1450	fenilo		insaturación aromática.
840 760 y 690			sust. para sust. mono

Espectro I.R. muestra T-VI

banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	grupo	tipo de vibración	observaciones
3020	=CH-	vibración $\text{CH}_2$	las bandas arriba de 3000 sugieren la presencia de compuestos insaturados.
2920	- $\text{CH}_2$	vibración asimétrica del $\text{CH}_2$	
2260-2190	- $\text{C}\equiv\text{C}$ -		
1415	R-CH=CH <sub>2</sub>	$\delta$ CH	banda tijera dentro del plano.
990 y 910	R-CH=CH <sub>2</sub>	$\delta$ CH	banda tijera fuera del plano.
1600-1450	fenilo		insaturación aromática.
840			sust. para
760 y 690			sust. mono

#### Espectro I.R. muestra T-VII.

Analizando ambos espectros y comparándolos con los del monómero, vemos claramente que en el T-VI desaparecieron las bandas características de las dobles ligaduras, quedando únicamente las de los triples enlaces de la parte acetilénica, lo cual es muestra de que polimeriza la parte vinílica, y la acetilénica no se podría afirmar, ya que de todos modos, la señal que aparece en el espectro es débil, por otro lado, si las triples ligaduras hubieran polimerizado, lo hubieran

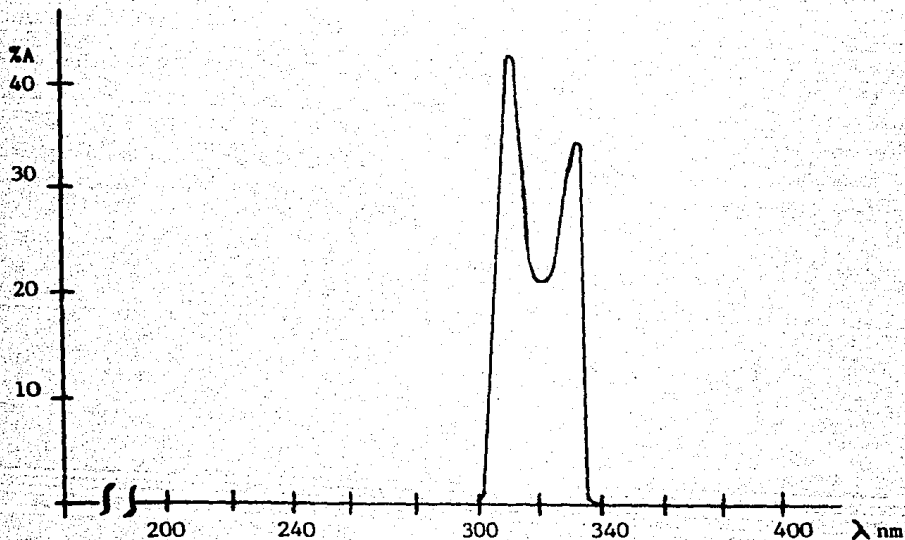
hecho en forma de dobles enlaces, los cuales aparecerían en el espectro, cosa que no es así, lo que nos hace suponer que o bien no ha polimerizado la parte acetilénica, o si lo ha hecho, ha sido en mínima cantidad. Una de las cosas que nos hace pensar que sí ha polimerizado aunque sea muy poco, es el color fuerte que presenta el polímero, lo cual se debe a la conjugación de las dobles y triples ligaduras de la estructura del mismo. Por otro lado, encontramos una nueva banda en 2920 que indica la presencia de grupos  $-\text{CH}_2$ , lo cual sería una confirmación de la polimerización vinílica.

En el espectro de la muestra T-VII, notamos la presencia de dobles y triples ligaduras, así como de grupos  $-\text{CH}_2-$ , lo cual nos hace pensar que aquí sí hubo polimerización tanto vinílica como acetilénica, hay que recordar que esto era de esperarse ya que la polimerización se llevó a cabo a una temperatura arriba del punto de fusión del monómero, aunque esto no implica que la polimerización haya sido en forma ordenada, más bien fue al contrario, provocando que no se obtuviera una estructura cristalina, sino amorfa, esto se verá más adelante en los análisis de rayos X.

Es importante aclarar que los resultados obtenidos de la espectroscopía infraroja no son 100% confiables, su análisis debe de apoyarse con espectros RMN, masas, etc., pero debido a la insolubilidad de estos polímeros no podemos recurrir a más apoyo en la información.

- Espectro U.V.:

Solamente contamos con uno, el de la muestra T-VI parte soluble,  
el cual se muestra a continuación:



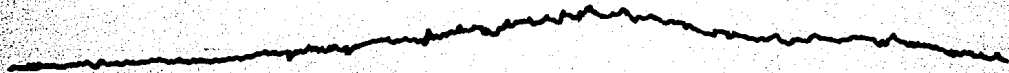
Espectro U.V. muestra T-VI

Las principales bandas de absorción se encuentran en: 330 y 309  
nm.

Vemos que este espectro es bastante diferente al del monómero,  
lo cual implica que sí hay polimerización, (aunque poca), del mismo.

- Análisis Rayos X:

Solo se tomaron el de las muestra T-VI insoluble y T-VII, donde se desea ver exclusivamente si las muestras son cristalinas o amorfas.



R.X. muestra T-VI parte insoluble.



R.X. muestra T-VII

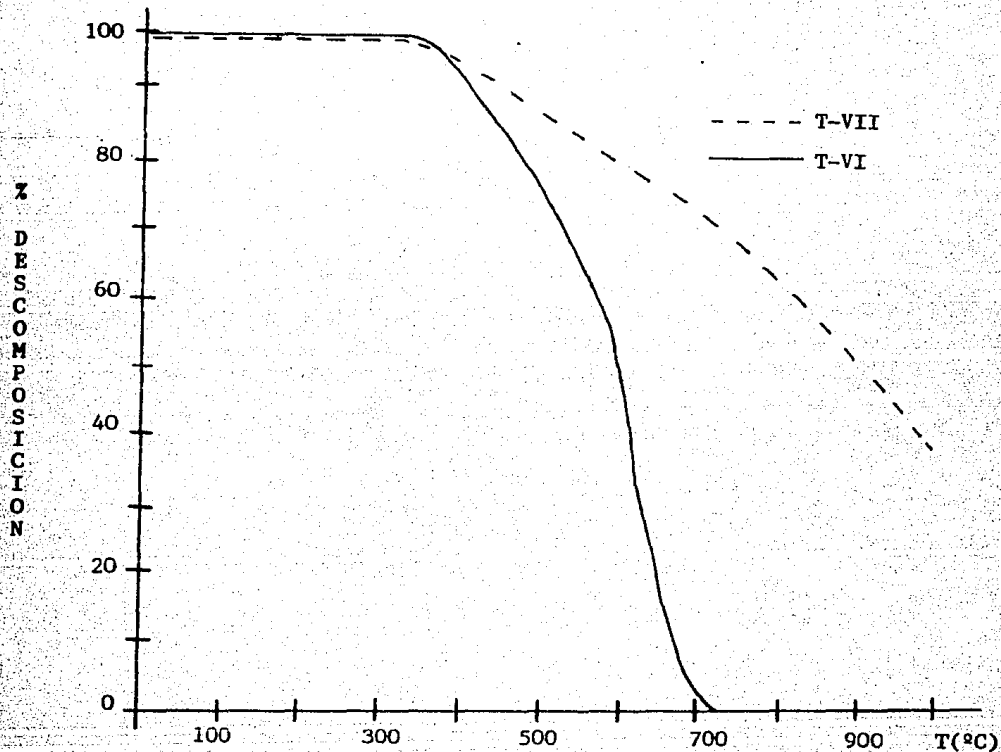


Nos damos cuenta viendo los análisis anteriores que los polímeros no son cristalinos, sino que tienen una estructura completamente amorfa, para la muestra T-VII esto se entiende ya que la polimerización se llevó a cabo con el monómero fundido, lo cual provoca que se pierda todo el orden en la estructura<sup>16</sup>, sin embargo, para la muestra T-VI, cuya polimerización se realizó a una temperatura abajo de su punto de fusión, se esperaba obtener un polidiacetileno cristalino, tal como se reporta en la literatura.

- Análisis de T.G.:

Mostramos los de las muestras T-VI insoluble y T-VII; notamos que la muestra T-VI se descompone en su totalidad, empezando a los 350°C y terminando su descomposición a los 700°C. La muestra T-VII también empieza a descomponerse a los 350°C, pero solamente pierde el 60% de su peso.

(ver siguiente hoja)



T.G. muestras T-VI (parte insol.) y T-VII.

- Fotopolimerización:

a) Radiación gamma:

A continuación se presentan los resultados de la fotopolimerización por radiación gamma:

<u>MUESTRA</u>	<u>G-I</u>	<u>G-II</u>	<u>G-III</u>	<u>G-IV</u>
INTENSIDAD (Mrad/hora)	0.865	0.865	0.865	1.2
DOSIS (Mrad)	31.2	31.2	26.27	53.96
PRESION (Ton)	----	12	12	12
AMBIENTE	vacío	vacío	aire	aire
% POLIM.	0.36	0.42	0.65	2.13

Tabla C. Fotopolimerización por radiación gamma.

Nos damos cuenta viendo los resultados de la Tabla C, que los porcentajes de polimerización son bajísimos, lo cual impidió, debido a la poquísimas cantidad de muestra obtenida, hacer los análisis de punto de fusión, solubilidad, espectros, etc.

Sin embargo, podemos decir que cuando la intensidad aumentó, el % de polimerización también lo hizo; vemos a su vez que a la misma intensidad de dosis y la misma dosis de radiación, la presión favoreció la polimerización, debido quizá a que la compresión del monómero mueve fuertemente al mismo, provocando el acercamiento de las moléculas de éste, lo cual facilita la unión de las mismas y, por lo tanto, incrementa la polimerización<sup>56</sup>.

b) Radiación U.V.:

Por este método se hicieron únicamente 2 polimerizaciones cuyos resultados se muestran a continuación:

MUESTRA	U.V.-I	U.V.-II
INTENSIDAD (Einstein/hora)	$4.13 \times 10^{-8}$	$2.3 \times 10^{-8}$
DOSIS (Einstein)	$2.19 \times 10^{-6}$	$1.15 \times 10^{-6}$
% POLIM.	4.6	2.7
% SOLUB. (CHCl <sub>3</sub> )	72.46	49.25
P.F. (°C) parte solub.	80	75
P.F. (°C) parte insol.	>290	>290
COLOR parte solub.	amarillo	amarillo
COLOR parte insol.	verde- café	verde- café
I.R.	*	*
U.V.	----	*
R.X.	----	----
T.G.	* *	*
G.P.C.	*	----

Tabla D. Fotopolimerización por radiación U.V.

Claves:

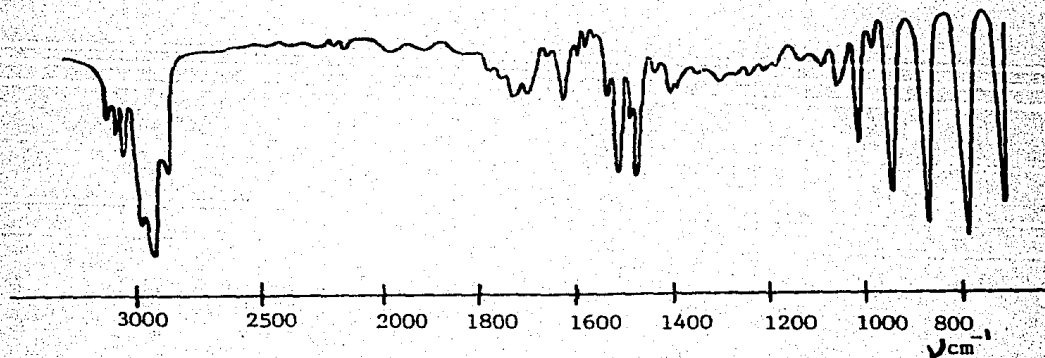
\* \* = indica que se hicieron los análisis tanto de la parte soluble, como de la insoluble.

Vemos que los % de la polimerización son bajos, mas no tanto como los de la polimerización por radiación gamma; se podría decir que es mejor la reacción con U.V., debido quizá a que su poder de ionización es mayor que el de la radiación gamma, permitiendo, por lo tanto, que haya mayor polimerización, independientemente de que su intensidad es menor a la de la radiación gamma.

Veamos ahora que nos dicen los demás análisis:

- Infrarojo:

Se presentan los espectros de I.R. de la muestra U.V.-I parte soluble y U.V.-II parte insoluble.



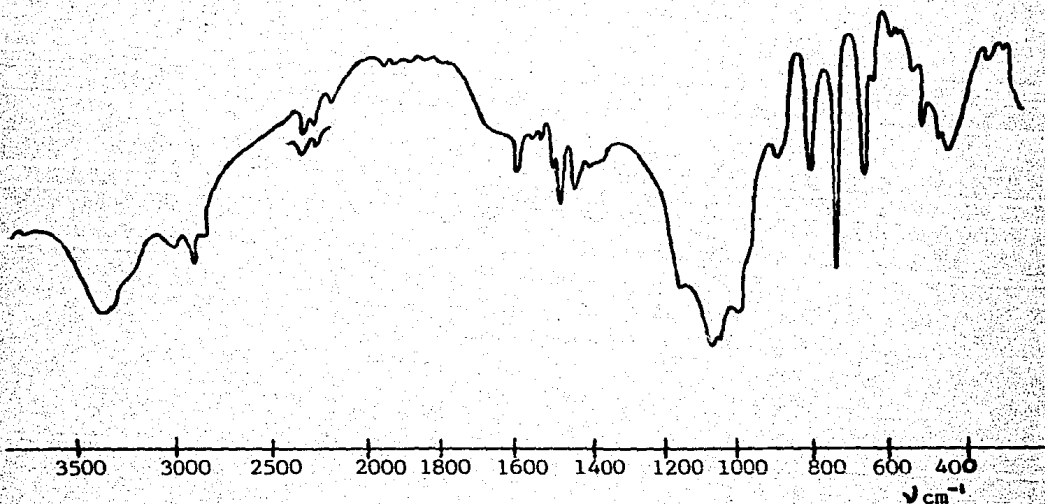
I.R. muestra U.V.-I soluble.

El análisis del espectro anterior se muestra a continuación:

banda (cm <sup>-1</sup> )	grupo	tipo de vibración	observaciones
3080	=CH <sub>2</sub>	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub>	metileno terminal
3020	=CH-	vibración -CH <sub>2</sub> -	las bandas arriba de 3000 sugieren la presencia de compuestos insaturados.
2920	-CH <sub>2</sub> -	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub>	
2260-2190	-C≡C-		
1600-1450	fenilo		insaturación aromática
840			sust. para
760 y 690			sust. mono

Espectro I.R. muestra U.V.-I soluble.

Este espectro es confuso, ya que se ven las bandas que indican la presencia de dobles ligaduras como las que encuentran arriba de 3000 y otras dos en 990 y 910, sin embargo, la de 1415 no es clara, por lo que no podemos confirmar si las hay o no. Por otro lado, vemos las bandas de triples enlaces, así como las de enlaces sencillos (en 2920), está última nos indica que la parte vinílica sí ha polimerizado. Se cree que la parte acetilénica solo polimerizó un poco, ya que el color de la muestra era un amarillo fuerte, (distinto al color de las demás partes solubles que se han obtenido de las otras polimerizaciones, que es amarillo claro).



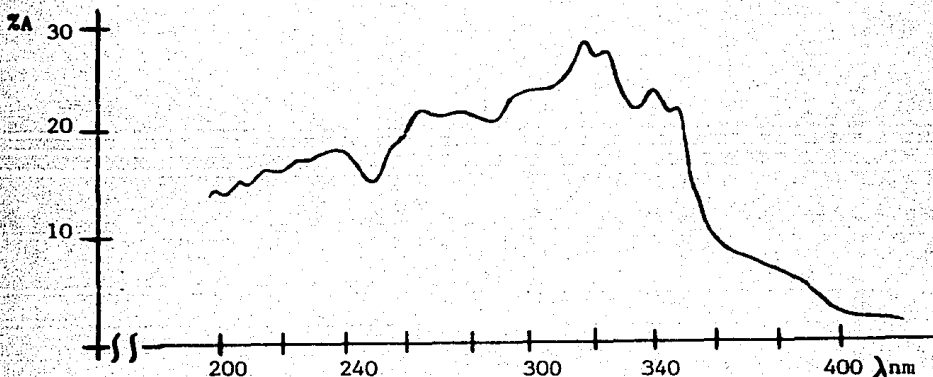
I.R. muestra U.V.-II insoluble.

<u>banda (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>grupo</u>	<u>tipo de vibración</u>	<u>observaciones</u>
2920	-CH <sub>2</sub> -	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub>	
2260-2190	-C≡C-		
1600-1450	fenilo		insaturación aromática.
840			sust. para
760 y 690			sust. mono

Espectro I.R. muestra U.V.-II parte insoluble.

Este espectro fue muy difícil de tomar debido a la poquísimas cantidad de muestra que había, se tuvo que amplificar bastante, lo que provocó que se viera con mucho "ruido" del aparato, por lo que no es muy claro, y vemos una especie de banda ancha alrededor de 1200-1000, la cual se cree se debe precisamente al ruido y no a la sustancia. De todos modos nos damos cuenta que las dobles ligaduras desaparecieron, y aparece la banda en 2920, la cual nos indica la presencia de grupos metílenos, debidos, lo más probable a la polimerización del grupo vinílico. La parte acetilénica parece que sigue sin polimerizar.

- Espectro U.V.:



Espectro U.V. de la muestra U.V.-II

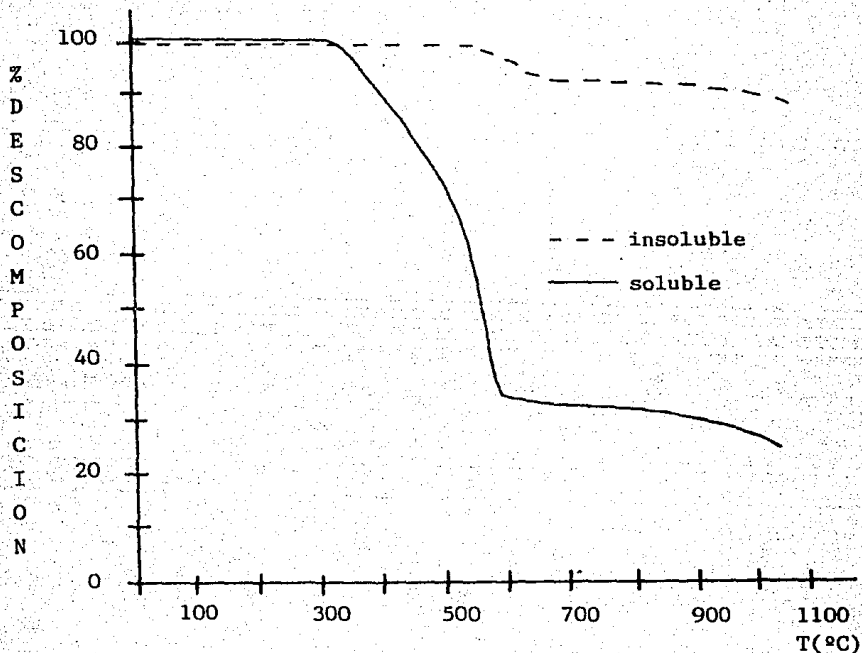


Sus principales bandas de absorción están también en la misma zona que las del monómero, a pesar de la apariencia diferente que presenta el espectro.

Bandas de absorción: 340, 319 y 271 nm.

- Análisis de T.G.:

Mostramos los T.G. de las muestras U.V.-I parte soluble y el U.V.-II parte insoluble:

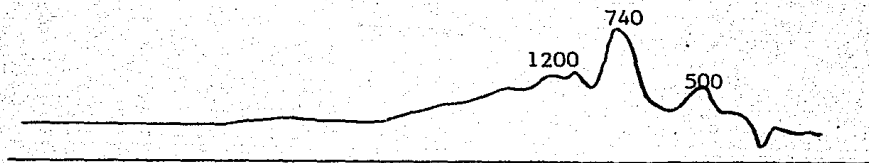


T.G. muestra U.V.-I soluble y U.V.-II insoluble.

El T.G. de la muestra U.V.-I parte soluble nos dice que la muestra pierde un 65% de su peso y su descomposición empieza a los 300°C.

El T.G. de la parte insoluble de la muestra U.V.-II es muy bueno, ya que empieza a descomponerse a una temperatura alta como lo es a los 600°C, lo cual implica que tiene una buena resistencia térmica, y además se descompone muy poco, solamente un 5%.

- Análisis G.P.C.:



G.P.C. muestra U.V.-I

En este análisis aparecen 3 fracciones con diferentes pesos moleculares:

- P.M. = 500 (18%),
- P.M. = 740 (28%),
- P.M. = 1200 (49%).

Vemos que hay dos fracciones que corresponden a dímeros (500), y trímeros (740), pero hay una que presenta un peso molecular más

alto, de 1200, lo cual es confuso, desde el punto de vista de que el polímero funde a muy baja temperatura (80°C), y es soluble, sin embargo, como ya hemos visto el infrarojo de esta muestra también es confuso, pues aparentemente sí hubo una polimerización acetilénica, lo cual nos hace pensar que sí la hubo, aunque quizá en mínima cantidad.

Se hizo también el G.P.C. de la muestra U.V.-II y se encontró un peso molecular de 1400, lo cual coincide con el análisis de la muestra U.V.-I.

- Polimerización por emulsión:

A continuación se presenta la Tabla E, donde se muestran los resultados de este método de polimerización:

(ver siguiente hoja)

MUESTRA	E-I	E-II	E-III	E-IV	E-V	E-VI	E-VII	E-VIII
TEMP. (°C)	45	45	65	65	65	65	45	45
TIEMPO (horas)	72	120	48	72	72	120	72	72
CONC. REACT.	std	std	std	std	std	std	2T.A	2R
% POLIM.	65.6	72.1	1.9	5.1	4.2	3.1	3.9	0.5
% SOLUB. (CHCl <sub>3</sub> )	100	100	---	83.3	79.5	85	100	100
P.F. (°C) parte solub.	80	80	---	62-4	74-5	65	80	80
P.F. (°C) parte insol.	---	---	---	>290	>290	>290	---	---
COLOR parte solub.	a.c.	a.c.	---	a.c.	a.c.	a.c.	a.c.	a.c.
COLOR parte insol.	---	---	---	g	g	g	---	---
I.R.	*	*	---	---	*	---	*	---
U.V.	---	---	---	---	*	---	---	---
T.G.	*	*	---	**	*	*	*	---
G.P.C.	---	*	---	*	---	---	---	---

Tabla E. Polimerización por emulsión.

Clave letras:

CONC. REACT. = Concentración Reactivos.

std. = conc. estándar de reactivos (1 ml K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y 0.3g de tenso activo)

2 T.A. = conc. doble de tenso activo (0.6g).

2 R = concentración doble de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (2 ml)

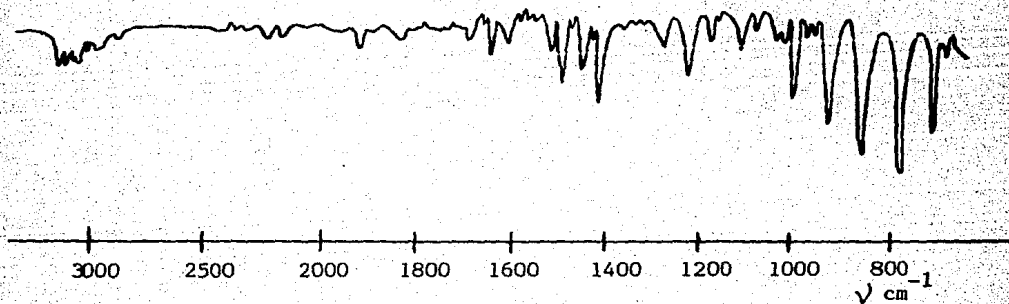
g = color grafito

Nos damos cuenta viendo la tabla E, que a 45°C el % de polimerización es bastante alto, sin embargo, los polímeros obtenidos son 100% solubles en cloroformo, además de tener un punto de fusión bastante bajo y un color muy tenue, lo cual nos indica que lo más probable es que se traten de dímeros o trímeros, los cuales no nos interesan; por otro lado, vemos que a esta temperatura (45°C), el aumento en el tiempo de reacción favorece el rendimiento de la polimerización. Podemos observar también que el incremento en la cantidad de reactivos no favorece la reacción, quizá se debe en el caso, por ejemplo, del persulfato de potasio que como éste actúa como radical, al aumentar al doble el número de estos hay más interacción entre ellos mismos, evitando así que se inicie la reacción. Se observa también que a 65°C, la polimerización en términos generales es buena ya que se obtienen polímeros que resisten temperaturas mayores a los 290°C, y el color que presentan es grafito, lo cual nos indica que hay conjugación de enlaces en la estructura del polímero, debido quizá a la polimerización de la parte acetilénica, sin embargo, un fuerte inconveniente como ya se ha mencionado es que son completamente insolubles en cualquier solvente orgánico, lo cual imposibilita el hacer un mayor análisis de los mismos; además la cantidad que se obtiene de muestra insoluble es mínima, lo cual también es un fuerte obstáculo. La apariencia que presentan las muestras tanto solubles como insolubles es de un polvo muy fino.

Mostraremos solamente algunos de los análisis más representativos que se hicieron:

- Infrarojo:

Se presentan dos, el de la muestra E-I, el cual como se ve en la tabla E es 100% soluble y el de la muestra E-V, la parte insoluble.

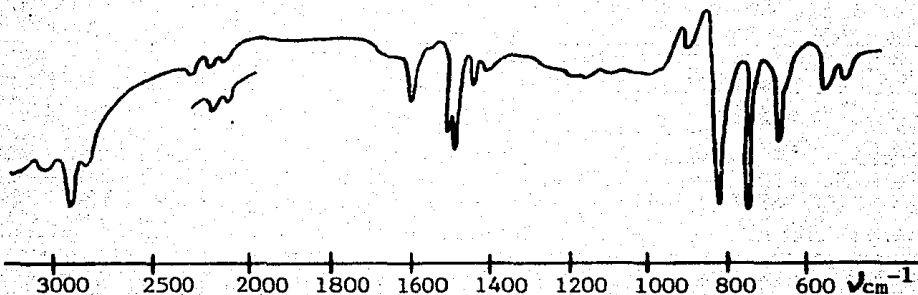


I.R. muestra E-I soluble.

banda (cm <sup>-1</sup> )	grupo	tipo de vibración	observaciones
3080	=CH <sub>2</sub>	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub>	metileno terminal.
3020	=CH-	vibración CH <sub>2</sub>	las bandas arriba de 3000 sugieren la presencia de compuestos insaturados.
1645	R-CH=CH <sub>2</sub>	vibración C=C	vinilo terminal.
1415	R-CH=CH <sub>2</sub>	∫ CH	banda tijera dentro del plano.
910 y 990	R-CH=CH <sub>2</sub>	∫ CH	banda tijera fuera del plano.
2260-2190	-C≡C-		
1600-1450	fenilo		insaturación aromática.
840			sust. para
760 y 690			sust. mono

Análisis espectro I.R. muestra E-I soluble.

Vemos claramente que es prácticamente el mismo espectro que el del monómero, no se observa ningún cambio, el cual si lo hay es casi imperceptible, ya que como se había mencionado se trata de un dímero, o a lo más un trímero.



I.R. muestra E-V insoluble.

banda (cm <sup>-1</sup> )	grupo	tipo de vibración	observaciones
2920	-CH <sub>2</sub> -	vibración asimétrica del CH <sub>2</sub>	
2260-2190	-C≡C-		señal débil
1600-1450	fenilo		insaturación aromática.
840			sust. para
760 y 690			sust. mono

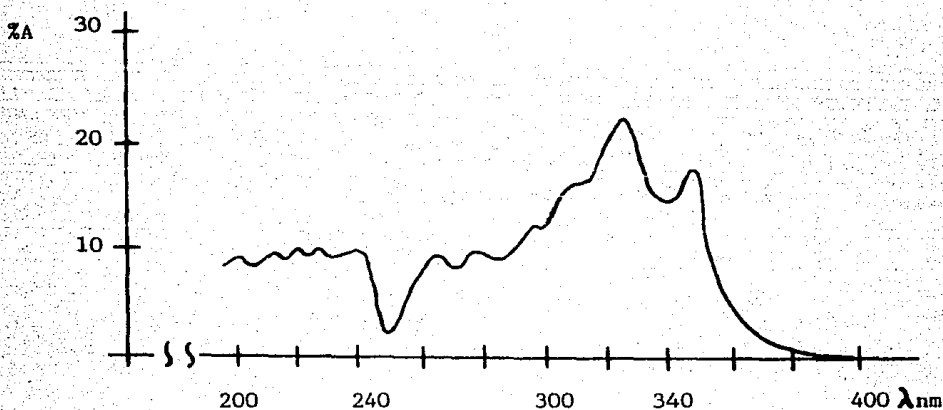
Análisis espectro I.R. muestra E-V insoluble.



Nos damos cuenta que las bandas características de las dobles ligaduras desaparecen, y en cambio aparece una nueva banda en 2920 que sugiere la presencia de grupos  $-\text{CH}_2-$ , lo cual puede indicar que la parte vinílica es la que ha polimerizado; por otro lado, la señal de las triples ligaduras es poco clara, débil, no se podría asegurar si se ha modificado la cantidad de triples enlaces, al igual que en el caso de la termopolimerización, no podemos saber a ciencia cierta basándonos únicamente en el espectro infrarrojo si la parte acetilénica ha polimerizado o no, algo que nos hace pensar que sí, es el color oscuro (grafito) que presenta la muestra.

- Espectro U.V.:

De este sólo se tiene uno que pertenece a la muestra E-V, la parte soluble:

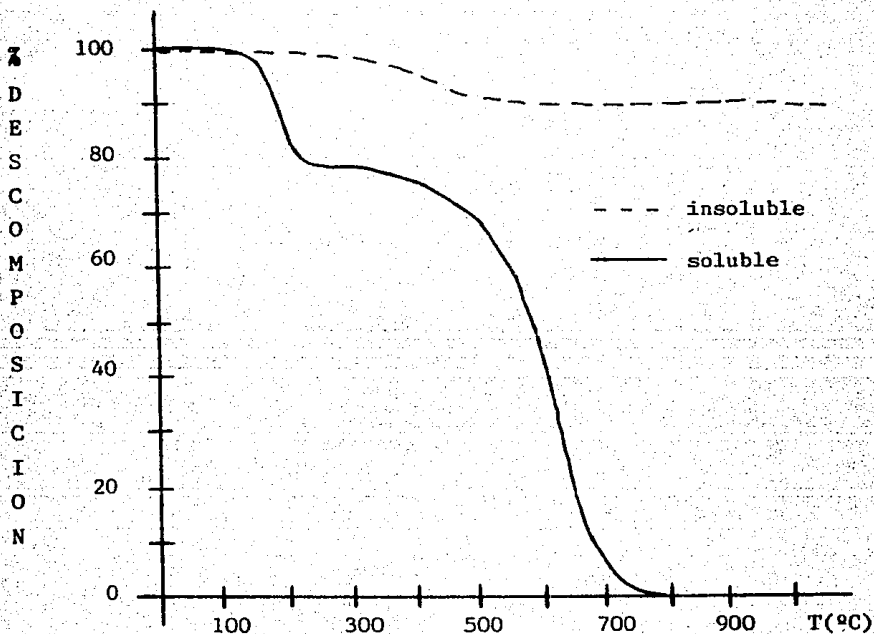


Espectro U.V. muestra E-V soluble.

Observamos que sus principales bandas de absorción están en: 342, 321, 270 nm, por lo que nos damos cuenta que absorbe en la misma región del monómero, por lo que suponemos que casi no hubo polimerización.

- Análisis T.G.:

Presentamos de este dos ejemplos, el de la muestra E-IV tanto la parte soluble como la insoluble.

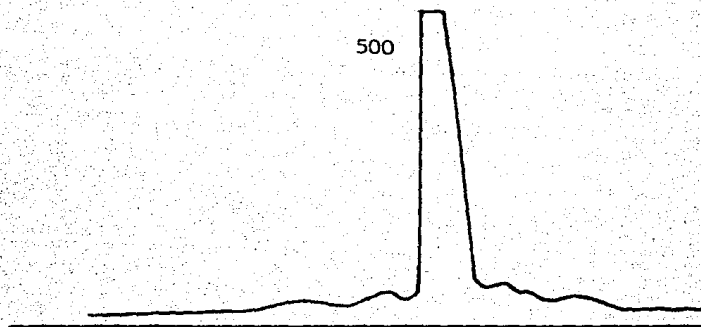


Análisis T.G. muestra E-IV, soluble e insoluble.

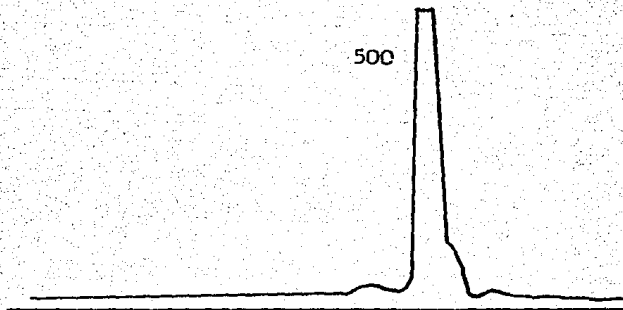
Observamos que la parte soluble empieza a descomponerse a los 227°C, descomponiéndose solo un 20% de la misma, mientras que la parte insoluble se descompone a los 450°C, perdiendo un 10% de su peso.

-G.P.C.:

De aquí sólo se tienen los análisis de las muestras E-II y E-IV parte soluble, ambos se muestran a continuación:



G.P.C. muestra E-II soluble.



G.P.C. muestra E-IV soluble.

Vemos que los picos principales de ambos análisis muestran un peso molecular aproximadamente de 500 g/mol; tomando en cuenta que el monómero tiene un P.M.= 228g/mol, podemos deducir que prácticamente se trata de un dímero, por lo que vemos que casi no hubo polimerización, lo cual se confirma con los demás análisis encontrados para los polímeros solubles.

-Polimerizaciones combinadas:

a) Emulsión + radiación gamma:

Solamente se realizó una sola polimerización de este tipo cuyos resultados se muestran a continuación:

(ver siguiente hoja)

<u>MUESTRA</u>	<u>EG-I</u>
TEMP. (°C)	45
TIEMPO (horas)	120
CONC. REACT.	std
INTENSIDAD (Mrad/hora)	1.3
DOSIS (Mrad)	72.15
% POLIM.	6.29
% SOLUB. (CHCl <sub>3</sub> )	100
P.F. (°C)	60
COLOR	caramelo

Tabla F. Polimerización emulsión + radiación gamma.

La cantidad de muestra obtenida fue mínima, lo cual impidió que se analizara; es por esto que no se reportan datos de análisis de la misma. Sin embargo vemos que se obtiene un polímero 100% soluble y con un punto de fusión bajo, lo cual es un indicio de que polimerizó muy poco.

b) Emulsión + radiación U.V.:

También de este método solamente se hizo una polimerización cuyos resultados se muestran en la Tabla G:

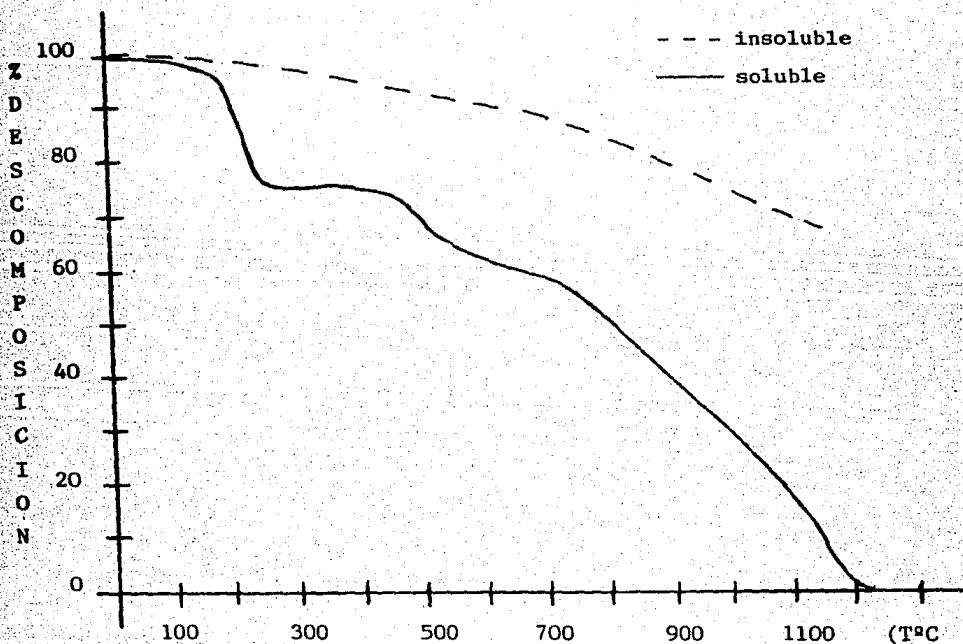
MUESTRA	EV-I
TEMP.(°C)	45
TIEMPO (horas)	72
CONC. REACT.	std
INTENSIDAD (Einstein/hora)	$2.3 \times 10^{-8}$
DOSIS (Einstein)	$1.15 \times 10^{-6}$
% POLIM.	11.88
% SOLUB. (CHCl <sub>3</sub> )	10.28
P.F.(°C) parte solub.	60-65
P.F.(°C) parte insol.	> 290
COLOR parte solub.	amarillo fuerte
COLOR parte insol.	café
T.G.	* *

Tabla G. Polimerización emulsión + radiación U.V.

Solamente se pudo hacer el análisis de T.G. debido a la poca cantidad de muestra que había, sobretodo la de la parte insoluble que es el que nos interesaba, ya que la parte soluble, según se puede ver en la tabla G, funde muy bajo, por lo que se creyó que íbamos a obtener análisis que nos indicaran la presencia de un dímero o trimero a lo más.

- Análisis T.G.:

Se analizó tanto la parte soluble como la insoluble de la muestra EV-I, tal como lo vemos a continuación:



T.G. muestra EV-I soluble e insoluble.

Podemos darnos cuenta que la parte soluble empieza a descomponerse a los 270°C, mientras que la insoluble resiste mucho más la temperatura perdiendo solo un 25% de su peso a partir de los 800°C, en cambio la soluble se descompone el 100%.

Desafortunadamente como ya se había dicho, no se contó con más muestra insoluble para poder hacer más análisis de la misma.

Sin embargo, se podría pensar que esta combinación de métodos dió mejores resultados que la anterior (emulsión + gamma), y de las de cada uno de los métodos por separado, es decir, emulsión sola o radiación sola. El único inconveniente es el período de tiempo invertido para hacerla (bastante más largo que las individuales) y la poca cantidad de polímero obtenido.



c) Temperatura + radiación gamma:

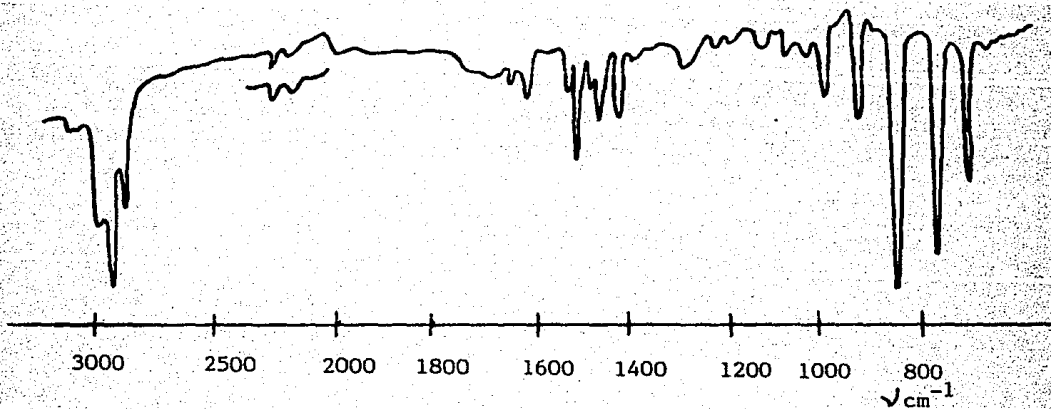
Se realizó una sola polimerización bajo estas condiciones, cuyos resultados se presentan en la Tabla H:

MUESTRA	GT-I
TEMP. (°C)	68
INTENSIDAD (Mrad/hora)	0.88
DOSIS (Mrad)	50
PRESION (Ton)	12
% POLIM.	51.63
% SOLUB. (CHCl <sub>3</sub> )	31.05
P.F. (°C) parte solub.	55
P.F. (°C) parte insol.	>290
COLOR parte solub.	amarillo fuerte
COLOR parte insol.	amarillo fuerte
I.R.	* *
U.V.	*
R.X.	* *
T.G.	* *

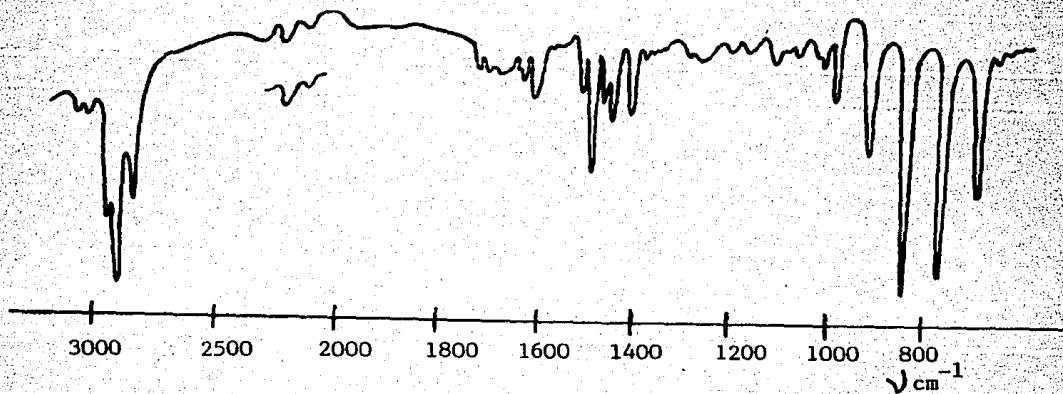
Tabla H. Termo + fotopolimerización.

Vemos que el % de polimerización es bastante favorable. Ahora bien, veamos a continuación que nos dicen los demás análisis de las muestras obtenidas.

- Infrarojo:



I.R. muestra GT-I soluble.



I.R. muestra GT-I insoluble.

banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	grupo	tipo de vibración	observaciones
3020	=CH-	vibración del $\text{CH}_2$	las bandas arriba de 3000 sugieren la presencia de compuestos insaturados.
2920	- $\text{CH}_2$ -	vibración asimétrica del $\text{CH}_2$ .	
2260-2190	-C $\equiv$ C-		
1645	R-CH=CH <sub>2</sub>	vibración C=C	
1415	R-CH=CH <sub>2</sub>	$\delta$ CH	banda tijera dentro del plano.
990 y 910	R-CH=CH <sub>2</sub>	$\delta$ CH	banda tijera fuera del plano.
1600-1450	fenilo		insaturación aromática
840			sust. para
760 y 690			sust. mono

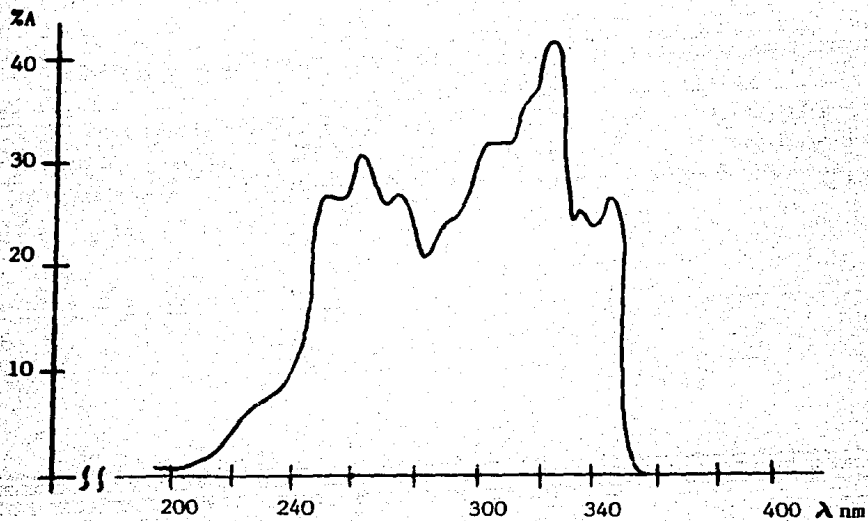
---

**Análisis I.R. muestra GT-I parte soluble e insoluble.**

Ambos espectros presentan prácticamente las mismas señales, donde podemos observar que en ambos hay presencia de dobles ligaduras, de enlaces simples y también triples, lo cual puede ser un indicio de que se llevó la polimerización tanto en la parte vinílica, así como un poco la acetilénica, lo contradictorio es que ambas partes se com-

portan muy diferentes, una funde muy bajo, la otra no, una es soluble, la otra no, sin embargo su apariencia es parecida, simplemente el color es un poco más fuerte en la insoluble.

- Análisis U.V.:

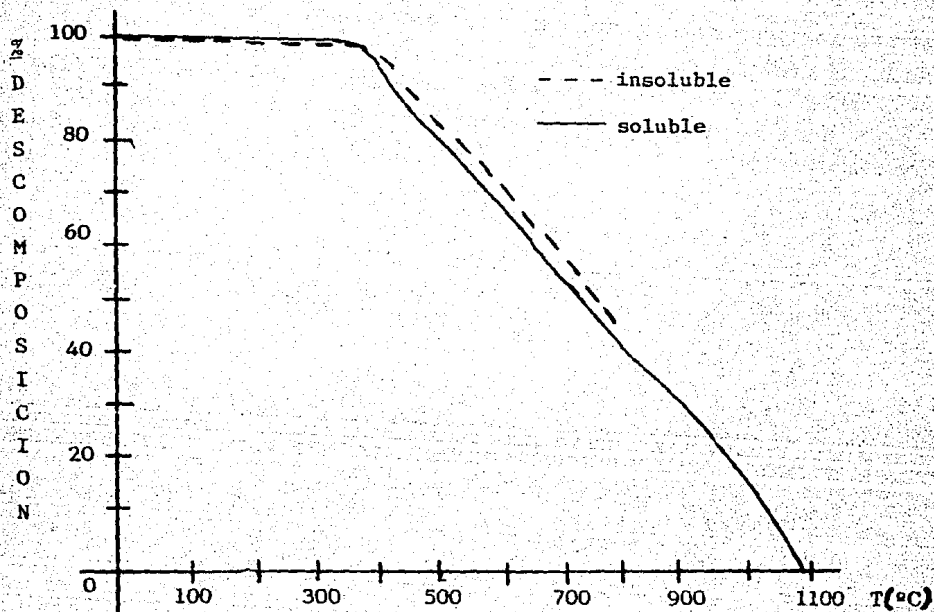


Espectro U.V. muestra GT-I soluble.

Vemos claramente que el espectro es muy parecido al del monómero ya que presenta las mismas bandas de absorción: 342, 320 y 271 nm. Lo cual es un poco contradictorio con lo obtenido en el espectro de infrarrojo.

- Análisis T.G.:

Se hizo tanto el de la parte soluble como el de la insoluble:



T.G. muestra GT-I soluble e insoluble.

Ambos análisis son buenos, el de la parte soluble empieza a descomponerse a partir de los 400°C, llegando a perder el 100% de su peso, la parte insoluble también se empieza a descomponer a los 400°C, sin embargo la pérdida que tiene es del 55%.

- Análisis R.X.:



R.X. muestra GT-I soluble.



R.X. muestra GT-I insoluble.

Nos damos cuenta que la parte soluble presenta una estructura parcialmente cristalina, lo cual se puede deber a que todavía hay monómero presente, es decir, está parcialmente polimerizado.

La parte insoluble, en cambio, tiene una estructura completamente amorfa.

**CAPITULO V**



## CONCLUSIONES

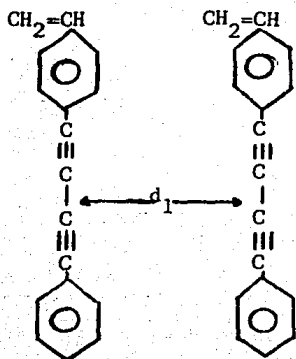
A lo largo de todo este trabajo, podemos concluir que básicamente la parte que polimerizó de la molécula del PVPB fue la vinílica y muy poco la acetilénica, las posibles explicaciones de esto pueden ser:

Por un lado se cree que esta pobre polimerización se puede atribuir a la interacción que hay entre los radicales del PVPB con la parte acetilénica<sup>53</sup>. Sin embargo, se considera que esta interacción no es lo suficientemente fuerte para detener totalmente la propagación de la reacción o bien para impedir un cierto entrecruzamiento entre las partes acetilénicas de las moléculas de monómero<sup>53</sup>.

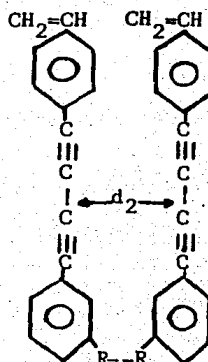
Por otro lado, se piensa que otra explicación bastante factible del porque de esta débil polimerización de la parte acetilénica es que el grupo sustituyente R que se tiene, no es capaz de formar puentes de hidrógeno ni tampoco tiene una fuerte interacción dipolo-dipolo, lo cual no permite el acercamiento de las moléculas de monómero para facilitar el contacto entre ellas y favorecer así la reacción de polimerización.

Se piensa que si se le pone a la molécula del PVPB un sustituyente con las características anteriormente mencionadas, se favorecería bastante la polimerización. Veámoslo esquemáticamente:

Moléculas de PVPB sin sust. R favorecedor.

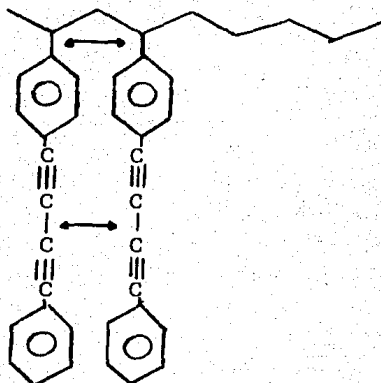


Moléculas de PVPB con sust. R favorecedor.



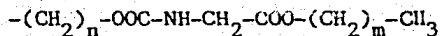
$$d_1 > d_2$$

Sin embargo, se observa también un indicio de la polimerización de la parte acetilénica por el cambio de color, el monómero incoloro para a ser un polímero amarillo, lo cual indica que durante la polimerización hay la formación de cierto sistema conjugado, probablemente entre los grupos diacetilénicos, los cuales se acercan un poco debido quizá, a las uniones causadas por la polimerización del grupo vinilo:



Ahora, sin embargo, este sistema conjugado del que se habla no se logra ver en los espectros de infrarojo, debido quizá a lo poco que hay del mismo, o bien, a que no es fácil de detectar por la posición que tiene en la molécula. Pero también hay que recalcar que este análisis espectroscópico no nos da una total seguridad para deducir la estructura posible del polímero, para esto necesitaríamos apoyarnos en más información, tomando espectros de RMN o masas, lo cual se dificulta por completo debido a la insolubilidad de los polímeros y los que son solubles ya hemos visto que prácticamente son dímeros o cuando mucho trímeros.

Se piensa que esta insolubilidad de las muestras poliméricas, se podría "resolver" en cierta forma poniendo grupos R, tales que se disolvieran independientemente del resto de la estructura, de tal forma que la molécula quedara toda solvatada; se han reportado estudios recientes en donde se ponen grupos R tales como<sup>56</sup>:



donde  $n = 1-4$  y  $m = 1-3$

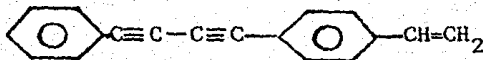
la concentración de los grupos polares (-CO y -NH-) y la flexibilidad de los grupos (-O- y -CH<sub>2</sub>-) en la cadena, incrementan fuertemente la solubilidad del polímero<sup>56</sup>; en contraste con lo hasta ahora reportado, se ha visto que los polidiacetilénos con este tipo de grupos R, presentan solubilidad en bastantes solventes orgánicos; claro hay que hacer notar que la síntesis de estos compuestos no sería nada fácil.

Con respecto a los métodos de polimerización en estado sólido empleados en este trabajo, se podrían clasificar según su rendimiento de reacción de menor a mayor de la siguiente forma:

gamma < U.V. < emulsión < gamma + emul. < U.V. + emul. < temp. < temp. + gamma

dándonos cuenta que se necesita tanto de la energía proporcionada por la temperatura, como por la radiación gamma para que las moléculas de monómero se exciten, vibren y por lo tanto, se acerquen para polimerizar.

Sabíamos, por otra parte, que mientras más resonante sea la estructura de la molécula, más difícil será la excitación de la misma por medio de radiación<sup>13</sup>. Es más fácil romper enlaces simples que dobles, y estos más que los triples, y estos a su vez, más que el anillo aromático, y cuando a este se encuentra unido un grupo alifático, el 1o. estabiliza al 2do. por resonancia, provocando que sea más difícil la excitación de la molécula. En nuestro caso contamos con una estructura altamente resonante:



Es entonces que podemos concluir, que este compuesto en especial, a diferencia de los demás diacetilenos, es muy difícil de polimerizar por estado sólido.

También por esto mismo, se puede decir, que en contraste con lo que se encontró a lo largo de toda la información literaria, los polímeros que se obtuvieron, ninguno presentó estructura cristalina, sino completamente amorfa.

Se cree que si se hace el estudio de la polimerización del PVPB con un sustituyente R favorable, y además el grupo vinilo en una posición con respecto al anillo meta u orto, las cuales como se muestra en la literatura<sup>47</sup>, favorece más la polimerización (aunque no se ha encontrado la explicación de esto), quizá se llegue a obtener un polímero cristalino y con alta resistencia al impacto. Todo esto nos permite realizar estudios muy prometedores sobre este tipo de compuestos.

Por último podemos decir que el campo de los polidiacetilenos, después de 15 años de estudio e investigación constante, sigue siendo intrigante y lleno de sorpresas. Se considera incluso, como uno de los campos básicos en el desarrollo experimental y conceptual<sup>57</sup> de la química orgánica del estado sólido. Se piensa que va a seguir creciendo fuertemente en los siguientes años, debido no solo a todos los aspectos interdisciplinarios que involucra el estudio de estas sustancias, sino también por su relación para el posible desarrollo de la tecnología moderna y de las ciencias moleculares<sup>27</sup>.

**APENDICES**

## APENDICE A

En el estudio de la polimerización iniciada por radiación ionizante se requiere de un conocimiento apropiado de la cantidad de energía absorbida por el sistema. La forma en que se mide la cantidad de dosis recibida por un sistema químico específico es por medio de la Dosimetría.

Antes de hablar de los métodos empleados en este trabajo para la medición de la dosis, definiremos lo que significan algunos términos utilizados<sup>10-13</sup>.

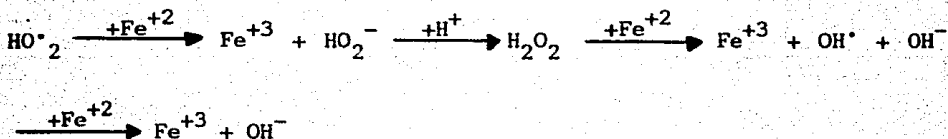
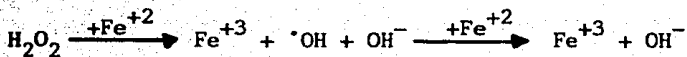
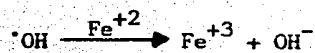
- Dosis de absorción = es la energía impartida a la materia por las partículas ionizantes por unidad de masa del material irradiado en el lugar de interés. Sus unidades son el rad = 100 ergs/g. También es común utilizar electrón volts e.v./g o e.v./cm<sup>3</sup> y actualmente el Gray = 100 rad.

- Intensidad de radiación = es la energía de radiación recibida por unidad de tiempo. Sus unidades son r/hora, (r=roentgen).

- Rendimiento químico (G) = es el número de moléculas que sufren cambios por cada 100 e.v. de radiación absorbida.

En este trabajo se utilizaron dosímetros químicos, los cuales se basan en la medición cuantitativa de los cambios inducidos por la radiación absorbida en el sistema químico utilizado. Para conocer la relación entre dosis y cambios inducidos es necesario conocer el valor G.

Para la radiación gamma utilizamos el dosímetro de Fricke, el cual se basa en la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso en presencia de oxígeno. El cambio químico que ocurre y que es el que se mide, es la oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ , el cual es ocasionado por la interacción del ión ferroso con los productos de radiólisis del agua, produciendo las siguientes reacciones:



El valor G del ión férrico para rayos gamma de  $^{60}\text{Co}$  es aproximadamente de 15.6.

El método que se utiliza para medir el cambio químico ( $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ ) es por espectrofotometría (a 304  $\text{m}\mu$ ). El rango de dosis de este dosímetro es de 4000 a 40,000 rads<sup>13</sup>.

Para la lámpara de U.V. se utilizó otro dosímetro químico que es el de Ferrioxalato de potasio<sup>58</sup>, en el cual el cambio químico que se mide es la reducción del ión oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{-1} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ) y la oxidación del hierro ( $\text{Fe}^{+2} \longrightarrow \text{Fe}^{+3}$ ). Al igual que en el dosímetro de Fricke, este cambio se mide espectrofotométricamente (a 510  $\text{m}\mu$ )



En este método la unidad utilizada fue el Einstein<sup>59</sup>, el cual es la energía de un mol de fotones. También se puede definir como la unidad de la cantidad de energía absorbida en una reacción fotoquímica.

Otro término que es importante definir es el de Radiólisis, el cual se refiere a la descomposición de una sustancia inducida o causada por la radiación ionizante<sup>60</sup>.

## APENDICE B

Un método de polimerización es el de Emulsión<sup>7-8</sup>, el cual consiste en la dispersión de una fase A dentro de una fase B, y en donde las partículas de la fase dispersa tienen un diámetro cercano al micrón, son invisibles a simple vista. Los componentes esenciales de un sistema de polimerización en emulsión son<sup>61</sup>:

- el monómero,
- un agente tenso activo, el cual baja la tensión entre dos fases en proporciones importantes, aún cuando esté en una baja concentración. Generalmente, para la mayoría de los casos, el emulsificante o tenso activo usado es una sal de sodio o de potasio de cadena larga.
- el iniciador, generalmente se utiliza persulfato de potasio.
- y el agua, que es el medio de reacción.

Ahora bien, la polimerización en emulsión no solo es rápida, sino que también se pueden obtener polímeros de alto peso molecular en un porcentaje mayor que en otro tipo de métodos. Otra ventaja de este método es la facilidad con que se lleva a cabo, la cual es una ventaja especialmente importante a nivel industrial.<sup>62-63</sup>

También se sabe, por otro lado, que los monómeros vinílicos pueden ser polimerizados con velocidades favorables en un medio acuoso que contenga un agente emulsificante y un iniciador soluble en agua.<sup>64</sup> En nuestro caso, como sabemos, contamos con un grupo vinilo en la molécula del monómero.

En este trabajo se utilizó la polimerización por emulsión como un método en estado sólido, ya que aquí el monómero no se solubilizó en el medio de reacción.

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Wegner, G. Discuss. Faraday Soc. 68 494 (1980).
- 2.- Baessler, H. Adv. Polym. Sci. Eng. 63 1 (1984).
- 3.- Chance, R.R. Encycl. of Polym Sci. Eng. 4 Ed. Kroschwitz (Wiley New York, 1986) p. 767.
- 4.- Bloor, D. and Chance, R.R., eds. Polydiacetylenes. NATA ASI Series (Martinns Nijhoff, Dordrecht, 1985).
- 5.- Morrison, R. y Boyd, R.  
"Química Orgánica"  
3a. ed.  
Fondo Educativo Interamericano, S.A.  
Mex., D.F. (1976).
- 6.- Wilson, J.E.  
"Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics"  
Marcel Dekker, Inc.  
U.S.A. (1974)
- 7.- Stevens, M.P.  
"Polymer Chemistry, an Introduction"  
Addison Wesley Publishing Company, Inc.  
U.S.A. (1975).
- 8.- Flory, P.J.  
"Principles of Polymer Chemistry"  
7a. ed.  
Cornell University Press.  
U.S.A. (1969).

9.- Rodríguez, F.

"Principios de Sistemas de Polímeros"

2a. ed.

Ed. Manual Moderno.

Mex., D.F. (1984).

10.- Candelas, J.

"Influencia de los Extractivos de Madera sobre la Polimerización de Metil Metacrilato iniciada por Radiación gamma."

Tesis licenciatura.

Fac. Química, U.N.A.M. (1975)

11.- Chapiro, A.

"Radiation Chemistry of Polymeric High Polymer."

Vol. XV

John Willey and Sons, Inc.

U.S.A. (1964)

12.- Charlesby, A.

"Atomic Radiation and Polymer"

Pergamon Press.

Great Britain (1960)

13.- Spinks, J.W. and Woods, R.J.

"An Introduction to Radiation Chemistry"

John Willey and Sons, Inc.

U.S.A. (1964)

14.- Wegner, G. Z. Naturforschung. 24b 824 (1969).

- 15.- Kaiser, J., Wegner, G. et al. Israel J. Chem. 10 157 (1972).
- 16.- Wegner, G. Makromol. Chem. 145 885 (1971).
- 17.- Bloor, D., Ando, D.J. et al. Chem. Phys. Lett. 24 407 (1974).
- 18.- Bloor, D. Quantum Theory of Polymers. 113 14 (1980).
- 19.- Bloor, D. Developments in Crystalline Polymers, Basset, C.D., ed. Appl. Sci. Publ., Englewood, N.J. 1 (1982).
- 20.- Wegner, G. and Fischer, E.W. Macromol. Chem. 4 103 (1969).
- 21.- Wegner, G. Habilitationsschrift. Mainz, (1970).
- 22.- Wegner, G. Chimia. 28 475 (1974).
- 23.- Wegner, G., and Sherman, W. Colloid Polym. Sci. 252 655 (1974).
- 24.- Wegner, G. Pure Appl. Chem. 49 443 (1977).
- 25.- Chance, R.R., and Sowa, J.M. J. Am. Chem. Soc. 99 6703 (1977).
- 26.- Chance, R.R., Patel, G.N. et al. J. Am. Chem. Soc. 100 1307 (1978)
- 27.- Cantow, H.J., editor. Advances in Polymer Science, Series 63. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1984); Bloor, D. and Chance, R., editors. Polydiacetylenes, Martinus Nijhoff Publisher, Dordrecht (1985).
- 28.- Hori, Y. and Schwoerer, M. Chem. Phys. Letts. 72 10 (1980).
- 29.- Gross, H., Neumann, H. et al. Chem. Phys. Letts. 95 584 (1983).
- 30.- Baughman, R.H. J. Appl. Phys. 43 4362 (1972).
- 31.- Baughman, R.H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 12 1511 (1974).
- 32.- Enkelman, V. and Lando, J. B. Acta Crystallogr., Sect. B. 34 2352 (1978).
- 33.- Melveger, A.J. and Baughman, R.H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 11 603 (1973).

- 34.- Kobelt, V.D. and Paulus, E.F. Acta Crystallogr., Sect. B. 30  
232 (1974).
- 35.- Wegner, G.  
"Molecular Metals"  
Hatfield, ed. Plenum Press.  
U.S.A. (1979).
- 36.- Wegner, G.  
"Chemistry and Physics of One-dimensional Metals"  
Keller, ed. Plenum Press.  
U.S.A. (1977)
- 37.- Baughman, R.H. and Yee, K.C. J. Polym. Sci., Polym Chem, ed.  
12 2467 (1974).
- 38.- Sixl, H., Hersel, W. et al. Chem. Phys. Letts. 53 39 (1978).
- 39.- Bubeck, C., Neumann, W. et al. Chem. Phys. 48 269 (1980).
- 40.- Hersel, W., Sixl, H., et al. Chem. Phys. Letts. 73 280 (1980).
- 41.- Neumann, W. and Sixl, H. Chem. Phys. Letts. 95 584 (1983).
- 42.- Stevens, G.C. and Bloor, D. Chem. Phys. Letts. 40 37 (1976).
- 43.- Eichele, H., Schwoerer, M., et al. Chem. Phys. Letts. 42 342  
(1976).
- 44.- Huber, R., Schwoerer, M., et al. Chem. Phys. Letts. 53 35 (1978).
- 45.- Bubeck, C., Sixl, H., et al. Chem. Phys. 32 231 (1978).
- 46.- Kiji, J., Wegner, G., et al. Polymer. 4, 433-439 (1973).
- 47.- Wegner, G. Polymer Letters. 9, 133-144 (1971).
- 48.- Chance, R.R. and Patel, G.N. Polymer Physiscs. 16, 859-881 (1978).
- 49.- Chance, R., Baughman, R.H., et al. J. Chem. Phys., in press.



- 50.- Muller, H., Eckhardt, C.J., et al. Chem. Phys. Letts. 50 22 (1977)
- 51.- Baughman, R.H. and Chance, R.R. "Application of Diacetylene Monomers and Polymers of diacetylene Monomers and Polymers as Color Responsive Materials." J. Am. Chem. Soc. (1986).
- 52.- Thakur, M., Carte, G. et al. J. Amer. Chem. Soc. 49-51 (1986).
- 53.- Castellón, F., Navarro, R., et al. J. Polym. Sci. Chem. Edn., in press (1987).
- 54.- Burillo, G. and Ogawa, T. Polymer Bulletin. 16, 257-262 (1986).
- 55.- Tanaka, Y., Iijima, S. et al. Jour. Polym. Sci. 24, 177-184 (1986)
- 56.- Patel, G.N. and Walsh, E.K. Polymer Letters. 17, 203-208 (1979).
- 57.- Wegner, G. Mo. Cryst. Liq. Cryst. 93 and 96 (1983).
- 58.- Hatchard, C.G. and Parker, C.A. "A New Sensitive Chemical Actinometer" (1956).
- 59.- Pappas, P.  
"U.V. Curing: Science and Technology"  
2<sup>nd</sup> ed.  
Technology Marketing Corporation  
U.S.A. (1980)
- 60.- Treviño, C.  
"Radiólisis de Acido Malónico en Solución Acuosa"  
Tesis licenciatura.  
Fac. Química, U.N.A.M. (1987)
- 61.- Maron, S. y Lando, J.  
"Fisicoquímica Fundamental"  
Ed. Limusa  
Mex., D.F. (1978)

62.- Ureta, E.

"Polímeros"

Ed. Edicol, S.A.

Mex., D.F. (1975)

63.- Uribe, M., Mehrenberger, P.

"Los Polímeros, Síntesis y Caracterización"

Ed. Limusa

Mex., D.F. (1980)

64.- Bellido, J.A.

"Macromoléculas"

Cuaderno del Instituto de Investigación en Materiales

U.N.A.M.

Mex., D.F. (1981)