

00577

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS DE IR
SOBRE LA POLIMERIZACION DE
m-ALCADIINILBENZAMIDAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)**

P R E S E N T A :

Q. MARIA DEL PILAR CARREON CASTRO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

I N D I C E

Capítulo 1	Introducción	1
Capítulo 2	Polidiacetilenos	
2.1	Introducción	5
2.2	Polimerización de diacetilenos	7
2.3	Investigaciones espectroscópicas	11
Capítulo 3	Caracterización de Polímeros	
3.1	Introducción	13
3.2	Métodos espectroscópicos	14
3.2.1	Infra-rojo	15
3.2.2	Resonancia Magnética Nuclear	24
3.2.3	Espectrometría de Masas	25
3.2.4	UV-Vis	26
3.2.5	Dispersión de Rayos X	27
3.3	Métodos Térmicos	28
3.3.1	Calorimetría Diferencial de Barrido	28
3.3.2	Análisis Termogravimétrico	30
Capítulo 4	Desarrollo Experimental	
4.1	Síntesis	31
4.2	Polimerización	40
4.3	Caracterización espectroscópica	41
Capítulo 5	Discusión de Resultados	
5.1	Síntesis de los Monómeros	43
5.2	Caracterización de los Monómeros	48
5.3	Caracterización de los Polímeros	56
5.3.1	Análisis de IR del proceso de polimerización	59
5.3.2	Análisis Térmico	60
5.3.3	Rayos X	61
5.3.4	Determinación del Peso Molecular Número Promedio	61
5.4	Figuras	63
Capítulo 6	Conclusiones	123
	Bibliografía	129

Capítulo 1

INTRODUCCION

La motivación primaria para determinar la estructura de una cadena polimérica es relacionar la estructura con las propiedades de desempeño del polímero en su uso final. Si la cadena polimérica está completamente caracterizada y las bases estructurales de sus propiedades son conocidas, la polimerización puede ser optimizada y controlada para producir las mejores propiedades posibles del sistema químico. Entre los principales métodos para caracterizar una cadena polimérica, destacan los espectroscópicos.

Las técnicas espectroscópicas para el estudio de polímeros deben de proporcionar una alta resolución, esto es obtener selectividad e información estructural. Debido a que los sistemas poliméricos son siempre mezclas complejas, la investigación espectroscópica debe de:

- permitir monitorear selectivamente más de un tipo estructural a la vez;
- poseer la sensibilidad suficiente para detectar y monitorear concentraciones muy bajas de una estructura así como pequeños cambios estructurales producidos en el polímero;
- ser muy específica en su contenido informacional, ya que necesitamos no sólo conocer la estructura de las unidades monoméricas, sino también como están conectadas y ordenadas;
- no ser destructiva, ya que las muestras poliméricas necesitarán ser evaluadas por otros métodos además de la caracterización espectroscópica;

- ser capaz de estudiar al polímero en su forma útil, ya sea fibra, película, composito, recubrimiento o adhesivo.

La mayoría de las técnicas espectroscópicas, tales como el UV y visible, no presentan las especificaciones de la investigación espectroscópica. Sin embargo, tres técnicas espectroscópicas han desarrollado tales criterios para el análisis de polímeros: Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Raman y NMR de alta resolución en estado sólido. Estas técnicas usadas individualmente o combinadas pueden proporcionar información detallada estructural sobre polímeros para investigación, análisis y control de calidad. La espectroscopía NMR de alta resolución de soluciones no es capaz de estudiar al polímero en su forma final.¹

Para nuestro estudio hemos elegido la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, ya que de las tres mencionadas es la que tenemos a nuestro alcance.

La espectroscopía infrarroja (IR) es una de las herramientas espectroscópicas más ampliamente usadas, especialmente en su modalidad con Transformada de Fourier (FTIR), y más recientemente la micro-espectroscopía, en la cual se tiene acoplado un microscopio de alta resolución a un FTIR.

En muchas áreas de la química analítica esta técnica microscópica es solamente un método para obtener información sobre la estructura molecular con un alto grado de resolución espacial. Esta técnica es usualmente encontrada en los siguientes campos de investigación y análisis:

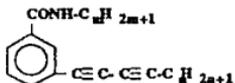
- análisis de pinturas
- análisis forense
- análisis de drogas
- corrosión
- caracterización de explosivos
- semiconductores
- mineralogía
- polímeros

- inclusiones

En el campo de los polímeros, podemos dividir las aplicaciones en tres grandes áreas:

- 1) Caracterización del polímero (en forma de fibras, películas, compositos, etc.)
- 2) Análisis de superficies: Identificación de contaminantes microscópicos, inclusiones, recubrimientos, imperfecciones, etc.
- 3) Identificación de varias capas en una multicapa de una estructura polimérica laminada.

Previo a la aplicación de esta técnica de microscopía FTIR se sintetizaron una serie de nuevos diacetilenos con la siguiente fórmula general:



$$m = 8, 10$$

$$n = 6, 8, 10$$

para tener un total de seis monómeros de m-alcadiinilbenzamidás.

Se conoce que algunos diacetilenos polimerizan en estado sólido dando cristales polidiacetilénicos.³ Este tipo de polímeros contienen estructuras con alta conjugación y se consideran como materiales útiles para aplicarse en optoelectrónica, ya que tienen propiedades ópticas no lineales.^{3,4} Pueden obtenerse polidiacetilénos por medio de la polimerización de diacetilenos en estado amorfo (fundido), en forma de placas o películas de la dimensión que se requiere para su aplicación, nos interesa que los polímeros obtenidos sean amorfos, para obtener películas coloreadas transparentes.

En este trabajo se tienen como objetivos:

- 1) Caracterizar espectroscópica y térmicamente los monómeros de m-alcadiinilbenzamidás.

2) Seguir la polimerización térmica y por luz UV de cuatro de estos monómeros diacetilénicos con un FTIR con platina de calentamiento, acoplado a un microscopio de alta resolución.

3) Determinar el peso molecular número promedio de los cuatro monómeros elegidos, por el método de osmometría.

4) Determinar el proceso de polimerización, empleando técnicas de espectroscopía FTIR, considerando:

- i) Transformaciones químicas
- ii) Interacciones intermoleculares
- iii) Cambios estructurales y transiciones como función de la temperatura

5) Determinar la cristalinidad de los polímeros obtenidos por difracción de rayos X.

Las aplicaciones de la espectroscopía IR están limitadas solamente por la imaginación del espectroscopista. Por lo que se pretende no sólo emplear el método de microespectroscopía para obtener información sobre la estructura molecular, sino que a partir de esta información poder determinar y controlar los factores que están involucrados en la polimerización de los diacetilenos sintetizados.

Capítulo 2

POLIDIACETILENOS

2.1 Introducción

Un diacetileno es un compuesto cuya estructura contiene dos triples ligaduras conjugadas, donde la estructura básica es:



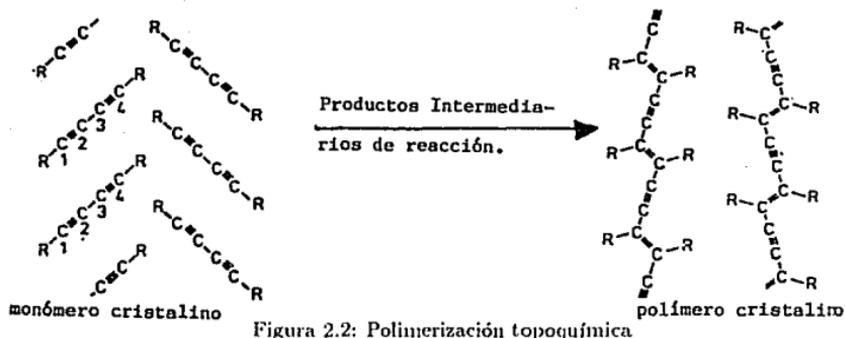
Figura 2.1: Representación de un diacetileno

donde R y R' pueden ser cualquier grupo, ya sean iguales (molécula simétrica) o diferentes (asimétrica).³

Los compuestos diacetilénicos al polimerizar forman compuestos llamados polinos o polidiacetilenos.

Los polidiacetilenos presentan una estructura completamente conjugada y por medio de difracción de rayos X, se ha visto que este tipo de compuestos son altamente cristalinos.^{5,6}

Las investigaciones sobre diacetilénicos ha sido extensa tanto por químicos como por físicos. El interés surgió a través del trabajo de



Wegner⁴, el cual habla sobre la reactividad en estado sólido de ciertos sustituyentes diacetilénicos en términos de una reacción de polimerización.



Figura 2.3: Polimerización en estado sólido de diacetilenos

Debido a la estructura conjugada de la cadena y no a los sustituyentes **R**, estos polímeros tienen propiedades ópticas y eléctricas, lo que los hace materiales interesantes para aplicaciones en el campo de la optoelectrónica. Son potencialmente útiles en los siguientes campos:

- semiconductores;
- dosímetros de temperatura;
- fotolitografía;
- membranas de capas monomoleculares;
- donde se requiera de alta resistencia a la temperatura.

2.2 Polimerización de diacetilenos

La polimerización de diacetilenos generalmente sigue un mecanismo de radicales libres. La polimerización por radicales libres necesita una partícula iniciadora que nos proporcione radicales libres, dichas partículas pueden obtenerse por dos medios: por reacciones químicas o por radiación.⁸

Por medios químicos se requiere de un compuesto que por simple calentamiento o por exposición a la luz se rompa de manera homolítica proporcionando radicales libres, un ejemplo de esto son los peróxidos; mientras que por radiación, es simplemente la exposición del compuesto frente a una fuente de radiación γ o UV, siendo el mismo monómero el que inicie la formación de radicales libres.⁸

Por otro lado, dado que la acción de la radiación ionizante sobre la materia no es selectiva, cualquier sustancia que sea adicionada al monómero, contribuye en la iniciación si la polimerización se realiza en solución, evitándose dicha situación si el monómero es irradiado en estado sólido. Es por eso que se prefiere realizar la polimerización de los diacetilenos en estado sólido, bajo exposición de calentamiento (técnica), radiación γ o UV (fotoquímica), provocando entrecruzamientos o vibraciones moleculares. En este tipo de polimerización se aplica el "principio topoquímico"⁹, el cual dice que la reacción en estado sólido se realiza con un mínimo de movimiento atómico y molecular.

La estereoquímica de los productos, así como el hecho de que ocurra la reacción, son factores que están determinados para 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 polimerizaciones térmica, UV y γ , sólo difieren entre sí, con respecto al mecanismo de iniciación, ya que el mecanismo de propagación de la cadena es esencialmente el mismo. Se ha comprobado

que la polimerización de un monómero diacetilénico a un polímero es un proceso exotérmico, midiendo el cambio de calor en un calorímetro diferencial de barrido.¹⁰

El mecanismo de la reacción de polimerización en estado sólido ha tenido un considerable interés en los últimos años, proponiéndose dos esquemas cualitativos para la polimerización de los diacetilenos.^{3,4}

Uno involucra la generación inicial de la especie dicarbeno:



Figura 2.4

esta especie reacciona por medio de una adición 1-4 para dar la cadena de polímero en forma de acetileno⁴

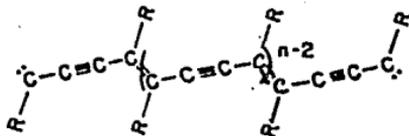


Figura 2.5

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



Figura 2.6

la cual reacciona también por un mecanismo de adición 1-4 para dar un polímero con la forma de butatrieno^{19,20}:

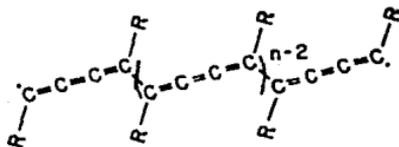


Figura 2.7

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 π 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

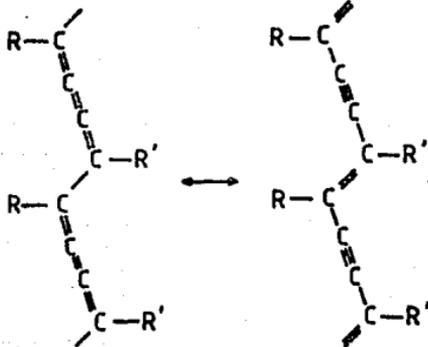


Figura 2.8: Equilibrio entre la forma butatrieno y acetileno

tanto de ESR, como de espectroscopía óptica¹⁴⁻²⁰, han confirmado que el mecanismo de la especie butatrieno es favorecido para polímeros con no más de siete 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.

Por lo que la polimerización de cristales diacetilénicos es usualmente descrita por la siguiente ecuación:

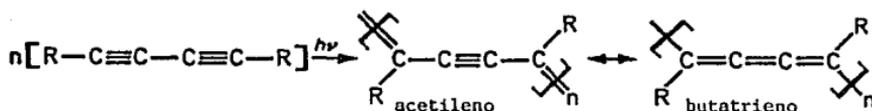


Figura 2.9: Reacción de polimerización

Se ha encontrado en polímeros totalmente conjugados y de cadena totalmente alineada, que puede haber una alternación entre las estructuras del acetileno y del butatrieno, favoreciéndose una u otra dependiendo del tamaño del polímero.^{3,5}

En el caso de la polimerización en estado sólido los diacetilenos pasan de un monómero cristalino soluble, a un polímero cristalino coloreado insoluble (con pocas excepciones), el color surge de la transición de electrones π del polímero conjugado, el cual tiene un máximo de absorción óptica a 600 nm. Tanto insolubilidad, como absorción óptica pueden emplearse para conocer el grado de conversión como función del tiempo de reacción.

Estudios realizados por Wegner^{11,12} y más recientemente por Masuda y Higashimura¹³, a diferentes tipos de polidiacetilenos con diferentes sustituyentes R, se llegó a la conclusión de que la naturaleza del sustituyente juega un papel importante en la polimerización del diacetileno. Los monómeros acetilénicos antes de reticularse (polimerizarse) son muy inestables al aire, temperatura y luz, por lo que se deben buscar sustituyentes que estabilicen al compuesto y además que faciliten su polimerización. En general los grupos benéficos dan mayor estabilidad a las moléculas, debido al efecto de resonancia del anillo. Por tanto, es conveniente introducir este tipo de grupos dentro del diacetileno. En cuanto a sustituyentes que faciliten la polimerización, pueden ser aquellos que tienen altos momentos dipolares, o bien que

son capaces de formar puentes de hidrógeno.

Wegner además, estudió diacetilenos con sustituyentes R aromáticos en posición orto, meta y para, con respecto al anillo bencénico, encontrando que hay un mayor rendimiento en la polimerización en compuestos orto y meta sustituidos; ésto puede deberse a que este tipo de posiciones mantienen los centros reactivos de la molécula (triples ligaduras) más cercanos, no encontrándose una explicación más satisfactoria para explicar este fenómeno.

2.3 Investigaciones espectroscópicas

Los cristales polidiacetilénicos tienen notables propiedades espectroscópicas, las cuales han sido utilizadas en estudios de su comportamiento eléctrico¹⁴⁻¹⁸, estructural¹⁹⁻²³ y óptico²⁴⁻²⁸. Estas propiedades están en contraste con aquellas de los cristales monoméricos, las cuales muestran los rasgos característicos de los cristales simples moleculares.

Como consecuencia de la construcción de una estructura polimérica de cadena completamente alineada, las propiedades mecánicas y ópticas de los cristales diacetilénicos cambian dramáticamente durante la transición de monómero a polímero.

La claridad y total transparencia de los cristales monoméricos (con absorciones en la región espectral del UV, empezando alrededor de 300nm), llega a ser coloreada con el aumento en la polimerización, del rosa al rojo oscuro, hasta que finalmente se obtiene un lustre metálico, en el estado completamente polimerizado.

La absorción débil del polímero de 400-600 nm está presente en los cristales monoméricos originales debido a las reacciones de polimerización térmicas débiles. La absorción de moléculas poliméricas lineales (las cuales están homogéneamente distribuidas entre el monómero

parcialmente polimerizado de los cristales diacetilénicos) se incrementa durante la irradiación por luz UV debido a las reacciones de fotopolimerización. (figura 2.10)

En contraste con la absorción del monómero, la absorción del polímero es extremadamente anisotrópica. Al final de las cadenas poliméricas y al final de unidades oligoméricas cortas, una estructura con un defecto de enlace se espera. Para una estructura acetilénica de una cadena polimérica, este es un carbeno $\cdot\dot{C}$, con dos electrones de valencia libres y en el caso del butatrieno, éste es un carbono radical $\cdot\dot{C}\equiv$, con un electrón de valencia libre.

En ambos casos hay un final de cadena reactiva, lo cual permite la reacción de la cadena con las moléculas poliméricas más próximas.

Debido a las reacciones rápidas de polimerización, los métodos espectrosópicos fueron principalmente limitados a la investigación de las especies poliméricas, sin poder determinar dímeros, trimeros u oligómeros intermedarios, debido a los cortos tiempos de vida media, los cuales van de los nanosegundos hasta los microsegundos.

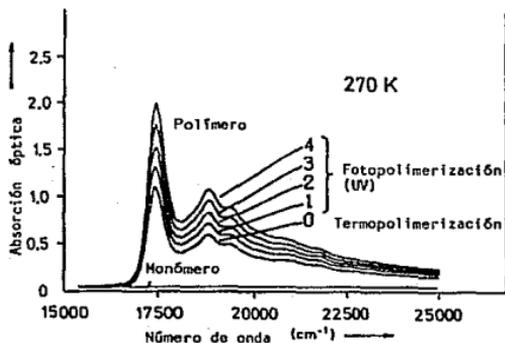


Figura 2.10: Propiedades espectroscópicas

Capítulo 3

CARACTERIZACION DE POLIMEROS

3.1 Introducción

Cuando se considera el problema de caracterización de un polímero, la dificultad de la tarea parece insuperable. En efecto, uno no puede esperar determinar las posiciones atómicas o las coordenadas espaciales de cada átomo en una cadena polimérica de la misma manera que para las moléculas simples, aún cuando solamente una estructura molecular simple esté involucrada y aún cuando se tengan las técnicas apropiadas disponibles (esto no es así). Tomaría siglos obtener estos resultados.

Algunas de las variables estructurales posibles encontradas en polímeros sintéticos son las siguientes:

- peso molecular
- defectos químicos: impurezas, isomerización del monómero y reacciones laterales
- defectos de la cadena: posicionales, estereoespecíficos, etc.
- ramificaciones e isómeros cíclicos
- conformaciones de cadena: cadenas rígidas ordenadas y cadenas flexibles amorfas
- efectos morfológicos: fases cristalinas, regiones interfaciales y enredadas

Esta lista es larga, y algunos polímeros muestran un número de esas variables estructurales simultáneamente. Por lo que, en efecto, el número de estructuras posibles para una cadena sencilla es muy grande.

El problema es además complicado por el hecho de que la naturaleza de la distribución de las variables estructurales a través de la cadena influye en las propiedades. Estas distribuciones estructurales están determinadas por la naturaleza del proceso de polimerización.

De lo anteriormente expuesto se deduce que caracterizar polímeros es mucho más complejo que la caracterización de compuestos de bajo peso molecular. Aparte de su fabricación química básica, una gran cantidad de variables configuracionales y conformacionales se relacionan con sus utilidades.

El polímero contiene grupos colgantes, son éstos estereoregulares u orientados al azar? Es el polímero lineal o ramificado? Más de una unidad está identificada? Están las unidades distribuidas azarosamente, en bloques o en injertos? Cuál es su peso molecular promedio, tiene una distribución estrecha o ancha (polidisperso)? Está el polímero reticulado? Cuál es la naturaleza de los grupos terminales? Qué aditivos están presentes y en qué concentración? El polímero está planeado para una aplicación particular? El polímero es duro o quebradizo? Qué tan quebradizo? Cuáles de sus propiedades se retienen al calentarlo? Para contestar a esta multitud de preguntas, una extensa gama de procedimientos evaluativos y analíticos deben ponerse en juego.

Los principales métodos empleados son los espectroscópicos y los térmicos.

3.2 Métodos espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos comúnmente empleados para el estudio de polímeros son:

Vibracionales

- Infrarrojo (IR)

- Raman

Resonancia de spin

- Resonancia magnética nuclear (RMN)

- (1H , ^{13}C)

- Resonancia spin-electrón (ESR)

Electrónico

- UV-Visible

- Espectrometría de masas

- Fluorescencia

Dispersión

- Rayos X

- Electrón

- Neutrón

Figura 3.1: Métodos espectroscópicos y de dispersión para el estudio de polímeros

Tres técnicas espectroscópicas cumplen con los criterios espectroscópicos necesarios para el análisis de polímeros, éstas son: Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Raman y RMN de alta resolución de estado sólido. Estas técnicas usadas individualmente o en combinación pueden proporcionar información estructural detallada sobre polímeros para investigación, análisis y control de calidad. Para nuestro estudio emplearemos la técnica de FTIR con un microscopio acoplado.

3.2.1 Infra-rojo (IR)^{30,32-37}

Las dos variaciones instrumentales de espectroscopia IR son: el método dispersivo (el más antiguo), en el cual los prismas son usados para dispersar la radiación infra-roja, y el más reciente, el método de transformada de Fourier (FT), el cual usa el principio de interferometría.

Las ventajas de este último incluyen: requerimientos de tamaño de muestra pequeños, rápido desarrollo del espectro y -debido a que el instrumento tiene una computadora integrada- la habilidad de almacenar y "manipular" el espectro. (Instrumentos de dispersión modernos están empezando también a estar equipados con microcomputadoras para el almacenamiento y manipulación del espectro).^{38,39}

La espectroscopía FTIR proporciona una gran versatilidad en los estudios estructurales de polímeros. Debido a que el espectro puede ser examinado, grabado y transformado en materia de segundos, la técnica facilita el estudio de reacciones tales como la degradación o la reticulación. Los requerimientos de muestra tan pequeños facilita acoplar el instrumento de IR-FT con un microscopio para el análisis de secciones altamente localizadas en una muestra polimérica. Y la capacidad de sustracción digital, le permite a uno generar de otro modo un espectro donde se oculte la información no necesaria, como sustraer la línea base obtenida por la celda sin muestra, etc.

El IR-FT es particularmente útil en el estudio de mezclas poliméricas. Mientras que las mezclas inmiscibles muestran un espectro de IR, que es la superposición de los espectros de los dos homopolímeros, el espectro de una mezcla miscible es la superposición de tres componentes -el espectro de los homopolímeros y un espectro de interacción proveniente de una interacción química o física entre los homopolímeros.^{40,41}

Aplicaciones de la espectroscopía IR a Polímeros

1. Peso Molecular Número Promedio usando el análisis de grupo terminal

La espectroscopía IR es una técnica útil para la medición de la concentración de grupos terminales en una muestra polimérica, particularmente cuando la medición de las propiedades coligativas no es posible debido a que la muestra es insoluble en los solventes comunes a temperatura ambiente.⁴³

De las determinaciones de IR, el peso molecular número promedio

del polímero puede ser calculado sobre la base de asumir que la cadena es lineal, esto limita el número de grupos terminales para un polímero dado a uno o dos por molécula. Cuando los polímeros son preparados por polimerización por adición, hay siempre la posibilidad de que haya ramificaciones en el polímero y en este caso, la determinación por IR es solamente el peso molecular número promedio relativo del sistema⁴⁴. Para polímeros formados por condensación, la reticulación es menos probable que ocurra, y el análisis del grupo terminal es totalmente preciso una vez que la naturaleza de los grupos terminales ha sido determinada.

Debido a que los grupos terminales no están espectroscópicamente acoplados al resto de la cadena, análogos de bajo peso molecular pueden ser usados para la calibración. La espectroscopía IR es particularmente útil para la determinación del peso molecular número promedio de sistemas insolubles; es el método usado para determinar los pesos moleculares de fluorocarbonos.⁴⁵

Algunas veces los grupos terminales tienen solamente pequeñas contribuciones al espectro, y en otros casos son más profundas. En el caso del polietileno, las bandas a 909 y 990 cm^{-1} , las cuales están asociadas con los grupos vinilo terminales, son intensas y rápidamente observables. Estos grupos vinilo terminales son observables debido a que el momento dipolar asociado es más fuerte que aquellos de las deformaciones del metileno, así que las bandas metileno son inherentemente más intensas que las debidas al metilo que son más débiles en la misma región de frecuencia. Por tanto, aunque los grupos vinilo terminales estén en concentraciones muy bajas, sus absorciones aparecen claramente en el espectro. Por otro lado, los grupos metilos terminales a 1378 cm^{-1} son inherentemente más débiles que los modos metileno por lo que son difíciles de ver debido a que en esta región se encuentran sobrepuestas un gran número de bandas. Sin embargo, las absorciones del grupo metilo terminales puede ser usadas para medir la reticulación en el polietileno.

2. Análisis de IR del Proceso de Polimerización

La espectroscopía IR puede ser usada para determinar el orden de reacción y el proceso químico que ocurre en el sistema reaccionante. Por medio del uso de celdas térmicamente controladas, las reacciones pueden ser estudiadas a las temperaturas empleadas en los procesos industriales.⁴⁶

a) Transformaciones químicas en polímeros

Debido a que las bandas de los polímeros son inherentemente anchas y débiles, es muy difícil detectar cambios químicos menores que ocurren en la cadena polimérica, por lo que cuando estamos interesados en la naturaleza de los cambios estructurales producidos por reacciones tales como la oxidación, la reducción y la hidrólisis, es necesario eliminar del espectro observado las absorciones interferentes de las porciones no reaccionadas del polímero. Esta eliminación puede ser acompañada usando la substracción del espectro del polímero de control del espectro del sistema reaccionado. El espectro resultante contiene solamente aquellas bandas IR resultantes de las reacciones químicas que hayan ocurrido.

Por eliminación de la interferencia de los componentes que no reaccionaron, el rango dinámico aumenta y la expansión de la escala del espectro de la diferencia aumenta al límite proporcionado por la relación señal/ruido. Empleando tanto la substracción de espectros como la expansión de la escala de la diferencia, se pueden detectar cambios muy pequeños.

Este tipo general de análisis puede ser usado para estudiar reacciones químicas de polímeros sin tener en cuenta el tipo de reacción específica. La limitación a la sensibilidad es la determinación experimental de la proporción señal/ruido.

b) Interacciones intermoleculares en Polímeros

La espectroscopía vibracional puede ser usada para estudiar efectos intermoleculares en el estado sólido y los cambios producidos por efectos de la temperatura. Si las fuerzas intermoleculares son suficientes, los modos fundamentales de la cadena simple son divididos en espectros diferentes de los componentes del cristal.⁴⁷

Existen dos tipos diferentes de determinaciones de la cristalinidad: difracción de rayos X e interacciones intermoleculares como resultado del cambio de un pico. La espectroscopía IR mide la concentración del isómero cristalino, el cual tiene un rango corto o fenómeno intramolecular. Estos dos tipos de métodos físicos no necesariamente determinan la misma cristalinidad. La espectroscopía IR mide la cristalinidad de rango corto mientras que la difracción de rayos X mide la cristalinidad de rango largo.

Otra técnica que mide la cristalinidad es la calorimetría de barrido diferencial (DSC) midiendo el calor de fusión. La DSC mide la cantidad de calor requerido para fundir una muestra y conociendo el calor de fusión para una muestra 100 el porcentaje de cristalinidad. La DSC mide además otro tipo de cristalinidad - la porción fundida. La porción cristalina fundida representa un grado de menor orden que puede esperarse que el del orden de rango largo de rayos X debido a que algunos cristalitas pueden fundir pero son demasiado pequeños para ser observados con rayos X. Sin embargo, la DSC no mide las contribuciones de rango corto.⁴⁷

Por lo tanto, se debe especificar el orden de acuerdo al método usado para medir cristalinidad, ya sea por densidad, espectroscopía IR, difracción de rayos X o DSC, para que los resultados sean significativos.

c) Cambios estructurales y transiciones como función de la temperatura

La intensidad, el tamaño de la banda y la frecuencia de una absorción IR puede cambiar como resultado del cambio en la temperatura

de la muestra. Hay dos extremos de interpretación de los efectos de la temperatura sobre los resultados espectroscópicos. Tanto la expansión térmica afecta la naturaleza inherente del cambio del momento dipolar como un resultado de los cambios en las fuerzas intermoleculares como la concentración de las especies absorbentes cambian con la temperatura. Estos dos efectos pueden ocurrir simultáneamente, y este evento frecuentemente evita un análisis directo.

Con el incremento en la temperatura, la expansión intermolecular reduce el momento dipolar directo de la interacción y por tanto reduce la intensidad de la absorción de la banda. El efecto de la temperatura sobre la intensidad de la banda es más pronunciada para bandas que provienen de grupos químicos muy polares. Cambios en el tamaño de la banda pueden también ocurrir por cambios en la temperatura. Estos cambios son el resultado de la energía térmica adicional que está siendo impartida a la multiplicidad de niveles de energía vibracional disponibles en el polímero. Los efectos de ensanchamiento térmico son los más fácilmente observados en el espectro de polímeros fundidos.^{46,49}

A temperaturas criogénicas, los cambios en la concentración no son esperados; por lo que la espectroscopía IR puede ser usada para detectar transiciones en polímeros por grabación abrupta o cambios discontinuos en intensidades como una función de la temperatura. Este tipo de IR de dilatometría molecular debería indicar las mismas transiciones que son observadas en las mediciones de expansión térmica en volumen. Es posible obtener una prueba de la respuesta térmica de las estructuras, si ciertas absorciones IR son relacionadas a varios componentes o a las estructuras morfológicas presentes.

La espectroscopía IR puede ser usada para identificar los diferentes conformeros en un polímero. El criterio para identificar las bandas de absorción de los conformeros está basada en las siguientes observaciones. Como la temperatura de la muestra se incrementa, las intensidades relativas de las bandas de absorción de los conformeros de alta energía se incrementa, y aquellos de baja energía decrece. Cuando la muestra es enfriada rápidamente para formar una variedad cristalina estable, las bandas de los conformeros estables dominan y aquellos de

alta energía esencialmente desaparecen. Las bandas de los conforméromos deberían ser observados en pares correspondiendo a los mismos modos vibracionales tanto en el conforméromo de alta energía como en el de baja energía.¹⁹

El equilibrio entre los dos conforméromos A y B, donde $A = B$, es dependiente de la temperatura. La concentración del conforméromo de alta energía A, C_A , relativa a la concentración de la forma de baja energía, C_B , está dada por la expresión de van't Hoff

$$\frac{C_B}{C_A} = \exp \left[-\frac{\Delta G}{RT} \right] \quad (3.1)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y ΔG es la diferencia de la energía libre de Gibbs entre los conforméromos, dada por la expresión

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2)$$

La diferencia de entalpía estándar, ΔH , es la diferencia en entalpía de los dos conforméromos, y ΔS es la diferencia de entropía.

Las intensidades vibracionales de la banda del conforméromo A_A y A_B , están relacionadas con la concentración de cada conforméromo como sigue:

$$A_A = a_A C_A b \quad (3.3)$$

$$A_B = a_B C_B b \quad (3.4)$$

donde a es la absorptividad y b es la longitud del paso óptico.

La sustitución de estas relaciones en la ecuación de van't Hoff relacionan los rendimientos

$$\frac{A_B a_A}{A_A a_B} = \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (3.5)$$

Esto puede ser expresado como

$$\ln\left(\frac{A_B}{A_A}\right) = -\frac{\Delta H}{RT_e} + \frac{\Delta S}{R} - \ln\frac{a_B}{a_A} \quad (3.6)$$

Asumiendo que ΔS y la proporción a_A/a_B son constantes con la temperatura, es posible determinar ΔH por una serie de mediciones de A_A/A_B a varias temperaturas. Sobre esta base, la energía de van't Hoff está definida como

$$\Delta H = h_+ - h_- \quad (3.7)$$

con

$$h_{\pm} = -R \frac{\partial(\ln A_{\pm \nu})}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (3.8)$$

donde las bandas que incrementan en intensidad, $A_{+\nu}$ o decrezcan en intensidad, $A_{-\nu}$, produzcan las energías h_+ y h_- , respectivamente. Entonces

$$\Delta H = R \frac{\partial\left(\frac{\ln A_{+\nu}}{A_{-\nu}}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = R \frac{\partial \ln K}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (3.9)$$

donde la constante de equilibrio K , está definida por

$$K = \frac{\frac{a_+}{A_+}}{\frac{a_-}{A_-}} \quad (3.10)$$

donde A_{\pm} y a_{\pm} son las absorbancias del pico y los coeficientes de extinción, de las bandas que se incrementan o decrecen.⁵⁰

d) Fenómeno de la dependencia del tiempo en polímeros

Una de las mayores ventajas de la espectroscopía FTIR es su capacidad de efectuar barridos rápidos, lo cual abre nuevas aplicaciones de la espectroscopía IR. Estas nuevas aplicaciones requieren de monitorear continuamente en intervalos de tiempo cortos y con diferencias

extremadamente pequeñas entre los espectros. Con la instrumentación comercial disponible, los interferogramas pueden ser colectados y almacenados a una velocidad de 50 a 85 barridos por segundo para dar un tiempo de resolución de 12 - 20 ms. Si la fracción de tiempo del fenómeno transiente es largo con respecto al tiempo de barrido del espejo, y si la señal es suficientemente grande, los interferogramas pueden ser transformados en un instrumento de barrido rápido que produzca esencialmente un espectro incrementado instantáneamente.

e) Estudios de cinética en reacciones de polimerización

De los estudios de los cambios de intensidad de las bandas de absorción características de los reactivos y productos de la polimerización, pueden ser obtenidos el orden y la velocidad específica, k . También puede ser calculada la energía de activación cuando los estudios de absorción son hechos como una función de la temperatura.⁵¹

Con la capacidad de efectuar barridos rápidos de la espectroscopía FTIR, los cambios químicos de una muestra en una celda de calentamiento puede ser monitoreada, previendo que los intervalos espectrales de la muestra son más cortos que los intervalos durante los cuales ocurre el cambio. Las curvas de conversión como una función de la temperatura para cada especie involucra la exactitud del proceso que puede ser generado de las absorbancias IR.⁵²⁻⁵³ La determinación de los parámetros cinéticos de un barrido dinámico simple está basado en la expresión general de la velocidad de orden- n en la cual la conversión, F , como una función del tiempo, t , y la temperatura, T , está dada por

$$\frac{dF(t, T)}{dt} = k[1 - F(t, T)]^n \quad (3.11)$$

donde n es el orden de la reacción. Asumiendo que la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad está descrita por la ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (3.12)$$

donde E (kcal/mol) es la energía de activación, y A (seg^{-1}) es el factor de la frecuencia de Arrhenius. La curva de conversión puede ser usada para determinar los parámetros cinéticos, E , n y $\ln A$.

La conversión fraccional como una función de la temperatura y del tiempo se calcula por

$$F(t, T) = \frac{A_f - A(t, T)}{A_f - A_0} \quad (3.13)$$

donde A_0 es la absorbancia inicial, $A(t, T)$ es la absorbancia a la temperatura T y al tiempo t , y A_f es la absorbancia final.⁵⁴⁻⁵⁶

3.2.2 Resonancia magnética nuclear⁵⁷⁻⁶²

Esta técnica ha proporcionado mucha información útil a los químicos en polímeros. Con el desarrollo comercial de RMN en 1960's, se iniciaron las aplicaciones de los espectros de protón (^1H) a las soluciones poliméricas. Con una muy alta resolución proporcionada por los instrumentos modernos de RMN, los científicos en polímeros pueden ahora tener una idea de la estereoquímica del polímero y de la secuenciación de los monómeros.

La introducción de las técnicas de transformada de Fourier (FT), cambió el énfasis de la RMN de ^{13}C . Mayores ventajas de RMN ^{13}C en comparación con RMN ^1H se obtenían como son desplazamientos químicos más grandes y la ausencia del acoplamiento carbono-carbono, debida a la baja abundancia natural del ^{13}C (1.11%). Los espectrómetros FT de pulsos permiten una rápida adquisición y acumulación del espectro, para aumentar la relación de señal/ruido, evitando la baja sensibilidad originada de la baja abundancia del ^{13}C . El espectro puede ser simplificado además por el uso de una segunda radiofrecuencia para desacoplar las interacciones de spin del ^{13}C con los

protones cercanos, obteniendo así singuletes para cada carbono.

La aplicación de RMN ^{13}C a polímeros sólidos da lugar a resonancias muy amplias (del orden de un kilohertz) originadas de las interacciones dipolares (principalmente $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$), tiempos de relajación largos en el estado sólido (del orden de minutos), y una anisotropía del desplazamiento químico originada de las moléculas que están orientadas en todas las direcciones posibles.

3.2.3 Espectrometría de Masas⁶³

La espectrometría de masas es la única entre los métodos espectrométricos moleculares de análisis, basada en términos de los fenómenos de ionización y fragmentación de moléculas orgánicas.

Las técnicas usuales para el análisis de moléculas, además de la espectrometría de masas, son el infra-rojo, ultravioleta/visible y espectrometría de resonancia magnética nuclear. Todas ellas están basadas en el mismo principio básico. Esto es, que una molécula existe en un estado base de energía y cuando es irradiada con radiación de la frecuencia correcta y si la radiación electromagnética es absorbida la molécula es promovida a un estado de energía excitado. La absorción de radiación infra-roja es acompañada por cambios vibracionales a través de la molécula y la absorción de radiación UV o VIS, es acompañada por excitación electrónica. En RMN, cuando las moléculas son puestas en un campo magnético e irradiadas con ondas de radio, la absorción de energía es acompañada por cambios en el spin nuclear de los estados de energía. Así en éstos y otros métodos, la radiación electromagnética es absorbida, excitando a la molécula. En cada caso, la molécula eventualmente regresará a su estado base y el proceso puede ser repetido. Estas forma de espectrometría son, entonces, métodos no destructivos de análisis.

En el espectrómetro de masas, las moléculas son ionizadas y los iones formados son subsecuentemente examinados detalladamente. La

primera cosa que se dice es que una vez que los iones han sido formados, uno no puede revertir el proceso y recobrar la muestra. La espectrometría de masas es entonces un método destructivo de análisis.

La espectrometría de masas es útil para determinar el peso molecular, los principales iones fragmento, así como la abundancia isotópica.

3.2.4 Ultravioleta (UV) - Visible^{56,64,65}

La espectroscopía de absorción UV-Visible es usada para la detección y medición cuantitativa de los cromóforos surgidos de las transiciones $n \rightarrow \pi$ o $\pi \rightarrow \pi^*$. Debido a su sensibilidad, la espectroscopía UV-Visible ha sido particularmente útil en la identificación y análisis de material "extraño" en polímeros -monómero residual, inhibidores, antioxidantes.

La composición de copolímeros puede ser también determinada por el análisis UV-Vis, si una de las unidades repetidas tiene un grupo cromóforo. Las interpretaciones de la ley de Lambert-Beer de la composición del copolímero deben ser tratadas con alguna precaución, ya que las absorptividades molares varían con la tacticidad, la longitud de la secuencia, las interacciones entre los cromóforos y los grupos funcionales, y el solvente.

La espectroscopía UV-Visible puede ser usada también para identificar grupos terminales, y -si un final de cadena o ambos contienen un grupo cromóforo- se puede determinar el peso molecular número promedio.

3.2.5 Dispersión de Rayos X⁶⁶

Los rayos X son generados en tubos de rayos catódicos cuando electrones de alta energía se impregnan sobre blancos metálicos. Cuando los rayos X son enfocados sobre una muestra polimérica (en forma esférica o cilíndrica), dos tipos de dispersiones ocurren. Si la muestra es cristalina, los rayos X son dispersados coherentemente; esto es, no hay cambio en la longitud de onda o en la fase entre los rayos incidentes y dispersados. La dispersión coherente es comunemente referida como difracción de rayos X. Si la muestra tiene una morfología no homogénea (semicristalina), la dispersión es incoherente: hay un cambio tanto en la longitud de onda como en la fase. La dispersión incoherente (también llamada dispersión *Compton*) es referida a la difracción difusa o simplemente como dispersión.

La dispersión coherente es determinada por mediciones de la amplitud del ángulo y la dispersión incoherente por mediciones del ángulo pequeño.

Considerables ideas de la morfología y estructura de un polímero pueden ser adquiridas, como el grado de cristalinidad, las dimensiones de la región cristalina, las distancias y ángulos de enlace, así como el tipo de conformación de las regiones cristalinas, pueden ser obtenidas por la dispersión de rayos X.

3.3 METODOS TERMICOS⁶⁷⁻⁶⁹

3.3.1 DSC^{30,70-72}

Este método ofrece la alternativa de realizar estudios cuantitativos de las transiciones térmicas en polímeros. La muestra polimérica y una referencia inerte son calentadas, usualmente en atmósfera de nitrógeno y las transiciones térmicas en la muestra son detectadas y medidas. Las muestras son colocadas en un pequeño recipiente de aluminio (el oro o el grafito son usados para análisis arriba de 800 °C), y la referencia puede ser un recipiente vacío o un recipiente que contenga un material inerte en el rango de temperatura de interés, tal como la alúmina hidratada. Los tamaños de las muestras varían de 0.5 a 10 mg. La muestra y la referencia son colocadas en calentadores individuales, aplicando la energía suficiente para mantener la temperatura de la muestra y de la referencia constantes.

Se grafica $d\Delta Q/dt$ en las ordenadas contra la temperatura en las abscisas, a esta gráfica se le llama *termograma*.

La mayor ventaja del DSC es que las áreas de los picos de los termogramas están relacionadas directamente con los cambios de entalpía en la muestra, por lo que puede ser usado para las mediciones de capacidades caloríficas, calores de fusión, entalpías de reacciones, etc.

Un termograma idealizado de DSC para la cristalización hipotética de un polímero se muestra en la figura 3.2, la cual ilustra los tipos de transición de interés de los químicos en polímeros. La transición vítrea causa un desplazamiento endotérmico en la línea base inicial debido al incremento en la capacidad de calor de la muestra.

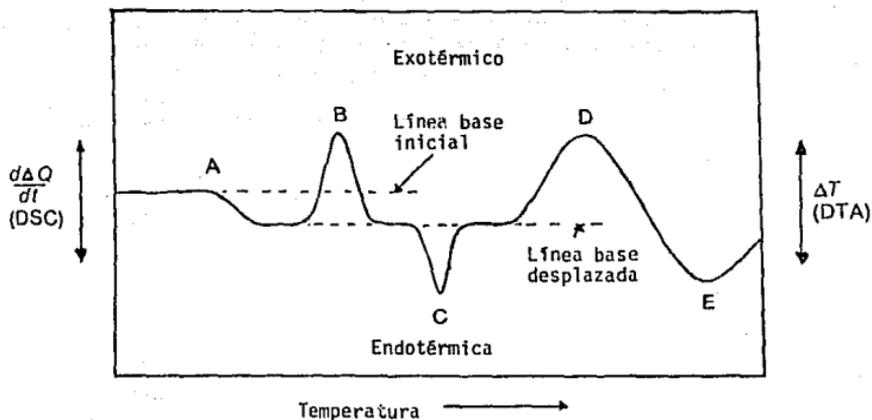


Figura 3.2: Calorimetría diferencial de barrido idealizada (DSC): (A) temperatura de transición vítrea, T_g ; (B) punto de fusión cristalina, T_m ; (C) cristalización; (D) reticulación; y (E) vaporización. $d\Delta Q/dt$ =diferencia de poder eléctrico entre la muestra y la referencia; ΔT =diferencia en temperatura entre la muestra y la referencia⁶⁷⁻⁶⁹

Las transiciones endotérmicas tienden a bajar la línea base en los termogramas y las transiciones exotérmicas tienden a subirla. En el reporte de las temperaturas de transición, es importante indicar el máximo del pico o el punto de inflexión.

3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)^{71,72}

El TGA se usa principalmente para determinar la estabilidad térmica de los polímeros. Esta técnica es vieja, sin embargo se empezó a aplicar a los polímeros hasta 1960's. Los métodos más ampliamente usados de TGA están basados en mediciones continuas de peso sobre una balanza sensible (llamada termobalanza), en aire o en atmósfera inerte. Los datos son graficados como un termograma de peso contra temperatura.

La pérdida de peso al inicio puede deberse a la evaporación del solvente residual, pero a altas temperaturas esto resulta de la descomposición del polímero. Basados en información previa sobre estabilidad térmica, el TGA puede ser usado para caracterizar polímeros a través de las pérdidas en peso que se presenten. Es también útil para la determinación de volatilidades de plastificantes y otros aditivos.

Los instrumentos modernos de TGA permiten obtener termogramas con cantidades del orden de los microgramos de material. Algunos instrumentos están diseñados para grabar y procesar simultáneamente datos de DSC y TGA, y pueden ser adaptados también aun cromatógrafo de gases.

Capítulo 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

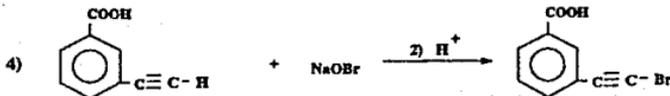
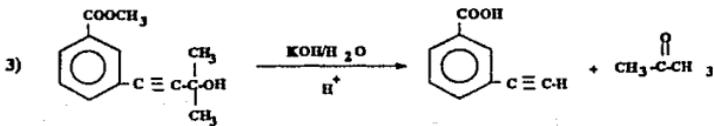
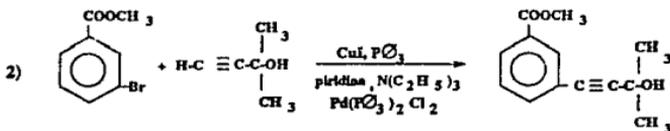
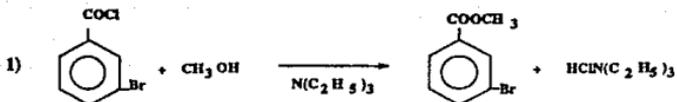
4.1 Síntesis

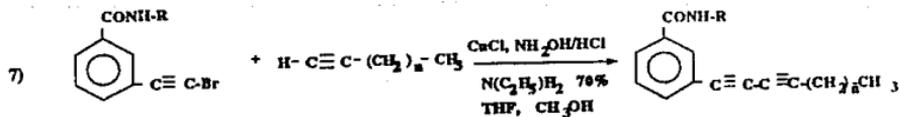
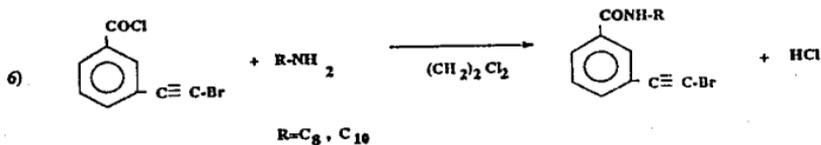
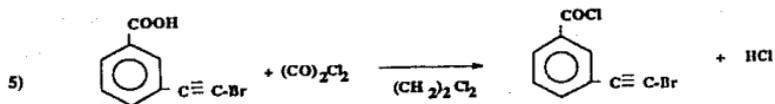
Previa la utilización de la microespectroscopía FTIR, se sintetizaron una serie de nuevos diacetilenos. Se explica a continuación la serie de reacciones que nos permitirán obtener los monómeros de las m-alcadiinilbenzamidias.

El desarrollo de cada reacción se siguió por cromatografía en capa fina. La caracterización y determinación de la pureza de los reactivos y productos obtenidos a lo largo de la síntesis, se llevó a cabo por medio de sus constantes físicas, como son: punto de ebullición, punto de fusión, IRFT y RMN ^1H y sólo para los diacetilenos y las m-alcadiinilbenzamidias se contó con el análisis elemental.

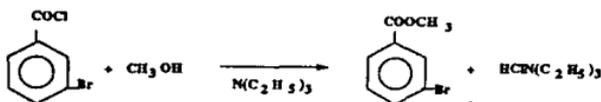
Se usará el símbolo * para indicar que el reactivo fue usado destilado y seco, según la referencia 73.

El esquema general de las reacciones de síntesis es:



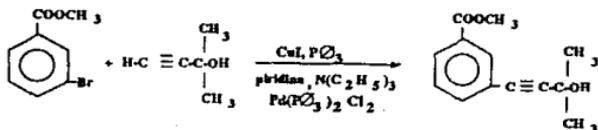
R=C₈, C₁₀

n=5, 7, 9

4.1.1 Esterificación del cloruro de ácido⁷⁴

En un matraz bola con agitación magnética enfriado con baño de hielo-agua conteniendo 4.5 mol de metanol*, se adiciona poco a poco 0.25 mol de cloruro de 3-bromobenzóilo. Una vez terminada la adición se agrega 0.3 mol de trietilamina*, para atrapar el ácido clorhídrico que se libera durante la reacción. Al agregar la amina se forma un sólido blanco en la interfase líquido-vapor, correspondiente al clorhidrato de trietilamina. Se deja agitando de 3 a 4 horas.

Se deja evaporar, lavando el precipitado formado con agua. Se destila a vacío, obteniéndose un sólido blanco. Se caracterizó con un punto de ebullición=110°C (15 mm Hg), punto de fusión=28-30°C, IR y RMN.

4.1.2 Substitución del bromo por un acetileno protegido⁷⁵⁻⁷⁷

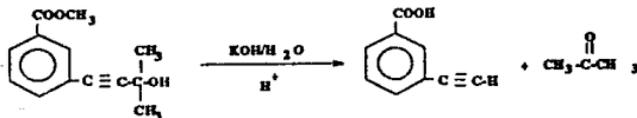
Se efectuó esta reacción en condiciones anhidras, por lo cual se realizó en atmósfera de nitrógeno. En un matraz bola agitado magnéticamente, en baño de aceite (T=50°C), se colocan 0.25 mol de trietilamina*, 0.5 mol de piridina*, 0.2 mol de 2-metil-3-butin-2-ol. Se burbujea directamente nitrógeno por 5 minutos, mientras se adicionan yoduro cuproso (1.5 % mol), trifetilfosfina (1 % mol). Se adiciona lentamente 0.2 mol del 3-bromobenzoato de metilo. Se deja agitando 5 minutos, para finalmente adicionar el cloruro de bis(trifetilfosfina) paladio (II)

(0.5 % mol). Se deja reflujar en atmósfera de nitrógeno por 24 horas.

El avance de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina, además se observa el cambio de color de la mezcla de amarillo hasta negro y la precipitación del bromuro de piridonio. Se destila a vacío para eliminar el exceso de piridina, trietilamina y 2-metil-3-butin-2-ol. Se filtra para separar la sal formada y el filtrado se vierte en un volumen igual de agua, con un poco de ácido clorhídrico (para eliminar exceso de piridina) y se extrae el producto con éter etílico. El extracto etéreo se seca con sulfato de magnesio anhidro y se trata con carbón activado para luego filtrar y evaporar el solvente.

El producto recristalizado de benceno son cristales finos de color hueso, olor agradable, soluble en éter, metanol, etanol e insoluble en agua. Rendimiento 80 %. Se caracterizó por punto de fusión igual a 75°C, espectro de IR y RMN. Puede continuarse directamente con la hidrólisis del éster sin purificarlo antes.

4.1.3 Hidrólisis del éster y obtención del acetileno terminal⁷⁴⁻⁷⁶



En un matraz de dos bocas con agitación magnética, se disuelven 0.15 mol de hidróxido de potasio en 500 ml de agua, enseguida se comienza a calentar suavemente. Con ayuda de un embudo de adición se va agregando gota a gota 0.09 mol de 4-(2-hidroxi,2-metil,3-butinil)benzoato de metilo disuelto en el mínimo volumen de metanol. Contruyéndose un equipo como el mostrado en la figura 1.

Al terminar la adición se calienta a reflujo, cerrando el paso del agua del refrigerante I para mantener la temperatura entre 70-80°C y poder

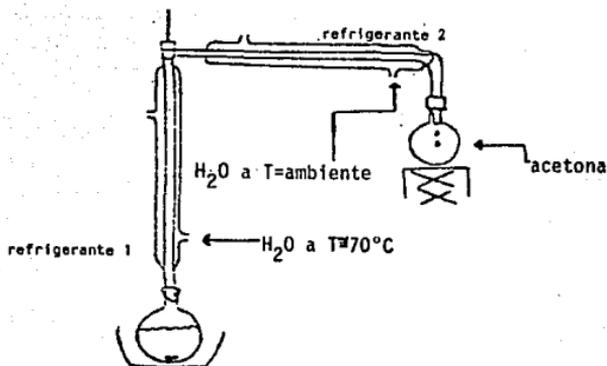
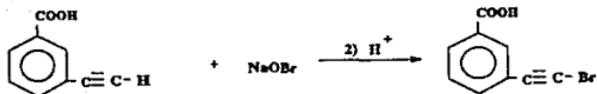


Figura 4.1:

eliminar la acetona por el refrigerante 2. Se deja de reflujar cuando la temperatura sube por arriba de los 80°C . La mezcla de reacción se vierte en el doble de su volumen en agua, acidificando con ácido clorhídrico al 50%, cuando se está cerca de la neutralidad, se acidifica con ácido acético al 10%. Se obtiene un precipitado de color amarillo mostaza, el cual se filtra a vacío, lavando con suficiente agua, para eliminar el exceso de ácido.

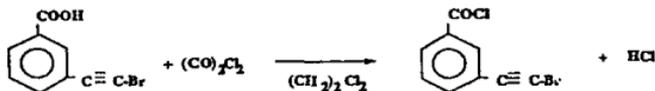
El producto recristalizado de hexano es un polvo fino, amarillo claro, inodoro, soluble en metanol, etanol, insoluble en éter, hexano. Rendimiento del 85 %, que corresponde al 88 % de rendimiento general. La caracterización se hizo por medio de punto de fusión = $190-1^{\circ}\text{C}$, espectro IR y RMN.

4.1.4 Bromación del ácido 3-etinilbenzoico⁷⁷

En un matraz bola se prepara una solución de hipobromito de sodio de la siguiente forma: Se disuelven 0.0274 mol de hidróxido de sodio en 10 ml de agua, enfriando hasta una temperatura de 0-5°C, se agrega gota a gota y con agitación 0.0137 mol de bromo obteniéndose una solución amarilla clara.

Se hace pasar nitrógeno a temperatura ambiente, se agregan 6.75×10^{-3} mol de 3-etinilbenzoico disuelto en 15 ml de una solución acuosa con 6.75×10^{-3} mol de hidróxido de sodio. La reacción se deja completar por 22 horas, al final de este tiempo la mezcla se acidifica, con ácido acético al 15 %, para precipitar el producto. El precipitado se filtra y se lava con agua hasta pH neutro.

El producto es un polvo fino, blanco, soluble en dimetilsulfóxido, cloroformo, éter etílico es insoluble en agua y metanol. Rendimiento del 91 %. Se caracterizó con un punto de fusión 152-154°C, IR y RMN.

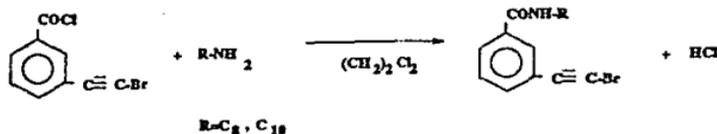
4.1.5 Cloración del ácido 3-bromoetinilbenzoico⁷⁸

En un matraz bola con agitador magnético se vierten 250 ml de dicloroetano* y 0.9 mol de cloruro de oxalilo, en baño de aceite ($T=60^\circ\text{C}$). Se agregan poco a poco 0.0178 mol del ácido 3-bromoetinilbenzoico.

Se observa al efectuar la adición la aparición de burbujas en el seno de la solución, lo cual nos indica que se está llevando a cabo la reacción. Se deja agitando en baño de aceite por 24 horas para completar la reacción.

Se destila a vacío el exceso de cloruro de oxalilo y dicloroetano, empleando doble trampa de nitrógeno líquido. Lo que queda sin destilar se prepara para la siguiente reacción.

4.1.6 Formación de la amida^{77,78}

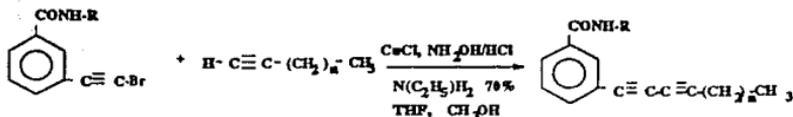


Al residuo de la destilación anterior se le agrega poco a poco la amina correspondiente, disuelta en dicloroetano, hasta tener un pH básico. Se deja reaccionar de dos a tres horas. Durante la adición se observa el desprendimiento de ácido clorhídrico.

Se elimina el exceso de dicloroetano en un rotavapor. El producto se extrae con éter, lavando con agua acidificada para eliminar el exceso de amina. Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina color con carbón activado. Se deja evaporar el éter.

El producto obtenido es un sólido de color amarillo pálido, insoluble en agua, metanol, soluble en éter. Rendimiento general del 70%. Se caracterizó por IR y RMN.

4.1.7 Acoplamiento asimétrico por el método de Cadiot-Chodkiewicz⁷⁹



Se disuelven 2.26×10^{-3} mol de la m-bromoacetofenilbenciamida en igual cantidad molar de etilamina al 70% y THF hasta solubilizar totalmente (solución A).

En un matraz bola con agitación magnética en atmósfera de nitrógeno se disuelven 2.49×10^{-3} mol del alquino a acoplar en igual cantidad de etilamina al 70%, 1 ml de THF y 0.5 ml de metanol. Se agrega cloruro cuproso (3.5% mol) y clorhidrato de hidroxilamina, se agita por cinco minutos (solución B).

Se agrega poco a poco la solución A a la B. La reacción es exotérmica al inicio, por lo que debe evitarse que suba mucho la temperatura y que durante la adición de la solución A, la mezcla de reacción se torne azul (que indica la presencia de Cu^{+2} , que no cataliza la reacción, para lo cual se agrega más clorhidrato de hidroxilamina).

Se deja agitando a temperatura ambiente por 24 horas en atmósfera de nitrógeno. Se para la reacción agregando 5.16×10^{-3} mol de cianuro de potasio, se deja agitando por dos horas más.

Se vierte la solución en agua, se filtra el producto a vacío, lavando con suficiente agua para eliminar exceso de cianuro de potasio. El producto recristalizado de metanol es un sólido de color blanco en algunos casos o ligeramente amarillizo, soluble en éter, cloroformo, alcohol isopropílico, parcialmente en acetona e insoluble en agua, y metanol frío. El rendimiento de la reacción varía del 65-70%. Se caracterizaron los productos obtenidos por punto de fusión, análisis elemental¹, IR, RMN

¹Realizado por Desert Analytics Organic Microanalysis en Tucson, Arizona

¹H, Espectrometría de masas, TGA, DSC y Rayos X.

4.2 Polimerización

4.2.1 Termopolimerización

Los monómeros se colocan entre dos placas de cuarzo, sobre la platina de calentamiento del microscopio acoplado al FTIR., hasta una temperatura ligeramente superior al punto de fusión.

Se deja a esta temperatura constante por varias horas.

4.2.2 Fotopolimerización

Las muestras monoméricas se colocan sobre placas de cuarzo, irradiándolas con luz UV (de Hg) de presión media y chaqueta de enfriamiento de cuarzo, a 10 cm de distancia.

Se deja irradiando a temperatura ambiente por varias horas.

4.2.3 Fotopolimerización térmica

Los monómeros se colocan entre dos placas de cuarzo en la platina de calentamiento del microscopio acoplado al FTIR, calentando hasta una temperatura ligeramente mayor al punto de fusión (5-10°C), la lámpara UV se coloca a una distancia de 10 cm de las muestras, para irradiarlas manteniendo la temperatura constante por varias horas, hasta observar cambios.

4.3 Caracterización espectroscópica

Para realizar los estudios analíticos se cuenta con el siguiente equipo:

1. Espectrómetro FTIR con microscopio acoplado y platina de calentamiento Modelo 510 NICOLET [IIM]
2. Espectrómetro FTIR PERKIN-ELMER Modelo 1600 [ICN]
3. Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H de 60 MHz VARIAN [DEPg, Facultad de Química]
4. Espectrómetro de Masas cuadrupolar FINIGAN-MAT, Modelo Sniros 50B, Sonda de Exposición Directa (DEP), 70 eV [Laboratorio Central de Aduanas-SHCP]
5. Módulo de Calorimetría diferencial de barrido Modelo 910 DUPONT [IIM]
6. Módulo de Análisis termogravimétrico Modelo 951 DUPONT [IIM]
7. Analizador de datos (Computadora) para DSC y TGA Modelo 2100 TA Instruments [IIM]
8. Difractómetro Siemens D500 Método de polvos (policristalino) [IIM]
9. Osmómetro de membrana WESCAN-Recorder Modelo 240 [ICN]
10. Espectrofotómetro Fast Scan PERKIN-ELMER Modelo 553 [ICN]

4.3.1 Microespectroscopía FTIR

Empleando la técnica de microespectroscopía FTIR se seguirá la polimerización térmica y por luz UV de los monómeros sintetizados.

De los espectros obtenidos por microespectroscopía FTIR, se determinará:

- 1) Condiciones de polimerización
- 2) El proceso de polimerización
 - i) Transformaciones químicas
 - ii) Cambios estructurales y transiciones como función de la temperatura
 - iii) Optimización del proceso de polimerización

Capítulo 5

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Síntesis de los monómeros

Siguiendo la ruta sintética propuesta:

Partiendo del cloruro de 3-bromobenzoilo que se esterifica con metanol, usando trietilamina como catalizador, se produce el 3-bromobenzoato de metilo con punto de fusión igual a 28-30°C y punto de ebullición de 110-114°C (aproximadamente a 15 mmHg). El rendimiento de la reacción fue del 95%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de IR y de RMN.

Bandas del espectro de IR(fig 5.1.1)

cm ⁻¹	Vibración
>3000	C-H insaturado
1718	C=O(ester)
1260	CH ₃ -O-C=O

Picos del espectro de RMN(fig 5.1.2)

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singlete	3.85	3H	COOCH ₃
Grupo de señales	7.3-8.2	4H	Meta sustitución

El ester obtenido en la reacción anterior se hizo reaccionar con el 2-metil-3-butin-2-ol, usando como catalizadores cloruro de bis trifenilfosfina paladio(II) y yoduro cuproso, trifenilfosfina en piridina y trietilamina, generando el 3'-(2-hidroxi, 2-metil, 3-butinil)benzoato de metilo con punto de fusión igual a 75°C y un rendimiento del 90%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de IR y de RMN.

Bandas del espectro de IR(fig 5.1.3)

cm ⁻¹	Vibración
3620	O-H
>3000	C-H insaturado
<3000	C-H saturado
2120	C≡C'
1718	C=O(ester)
1380	CH ₃ -
1260	CH ₃ -O-C=O
754, 678	Meta sustitución

Picos del espectro de RMN(fig 5.1.4)

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singlete	1.65	6H	(CH ₃) ₂ -C'
Singlete	2.85	1H	C-OH
Singlete	3.85	3H	COOCH ₃
Grupo de señales	7.2-8.3	4H	Meta sustitución

El producto de la reacción anterior se sometió a hidrólisis alcalina con KOH/H₂O. por acidificación se obtuvo el ácido 3-etinilbenzoico con punto de fusión igual a 190-1°C y con un rendimiento del 87%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de IR y de RMN.

Bandas del espectro de IR (fig 5.1.5)

cm ⁻¹	Vibración
3283	C≡C-H
>3000	C-H(insaturado)
2120	C≡C
1694	C=O(ácido carboxílico)
916	OH (del ácido)
754,678	Meta sustitución

Picos del espectro de RMN (fig 5.1.6)

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singlete	1.60	0.2H	Impureza
Singlete	3.60	1H	C≡C-H
Grupo de señales	7.2-8.2	4H	Meta sustitución
Singlete(ancho)	8.8	1H	COOH

A partir del ácido 3-etinilbenzoico y el hipobromito de sodio se obtuvo el ácido 3-bromoetinilbenzoico con punto de fusión 152-4°C y un rendimiento del 72%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de IR y de RMN.

Bandas del espectro de IR(fig 5.1.7)

cm ⁻¹	Vibración
>3000	C-H(insaturado)
2120	C≡C
1694	C=O
754,678	meta sustitución

Picos del espectro de RMN(fig 5.1.8)

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singlete	2.40	0.3H	Impureza
Grupo de señales	7.2-8.3	4H	Meta sustitución

El ácido 3-bromoetilbenzoico se clora con cloruro de oxalilo en dicloroetano, al producto de la cloración se agrega la amina correspondiente disuelta en dicloroetano, para obtener la amida. Se trabajó con dos diferentes aminas: *octil* y *decilamina*. El rendimiento de estas reacciones va del 65-75%. Estos productos fueron caracterizados por IR, se presenta la interpretación general de las bandas de IR.

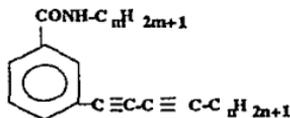
Bandas del espectro de IR

cm ⁻¹	Vibración
3320-3270	N-H(secundaria)
>3000	C-H insaturado
<3000	C-H saturado
2140-2120	C≡C
1640-1630	C=O(de amida)
754, 678	Meta sustitución
1380	C'H ₃
725 -720	(C'H ₂) _{n>1}
600-500	C-Br

Se presenta como ejemplo el espectro de la 3-bromoetilil decilamida (fig 5.1.9).

Una vez obtenidas las amidas, por acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz, empleando catalizador de cloruro cuproso, clorhidrato de hidroxilamina en etilamina al 70%, se obtienen las *m*-alcadiinilbenzamidias, para ello se emplearon los siguientes *n*-alquinos: *octino*, *decino* y *doceino*. El rendimiento de las reacciones fue del 88-93%.

Esta última reacción es específica para la obtención de diacetilenos. Se indica a continuación el rendimiento de los seis monómeros sintetizados.



m	n	% Rendimiento
8	6	90
8	8	88
8	10	91
10	6	90
10	8	92
10	10	93

Con la obtención de estos compuestos se tienen los monómeros, lo que constituye la primera parte de nuestro trabajo.

5.2 Caracterización de los Monómeros

Los monómeros fueron caracterizados por punto de fusión, IR, RMN ¹H, Espectrometría de masas, TGA, DSC, Difracción de rayos X y análisis elemental.

ESPECTROSCOPIA FTIR

Se presenta a continuación la interpretación general observada en los seis monómeros obtenidos. Se presenta como ejemplo el espectro de uno de los monómeros, ya que todos muestran las mismas bandas por tener los mismos grupos funcionales.

Bandas del espectro de IR (fig. 5.2.1)

cm ⁻¹	Vibración
3370-3300	N-H(secundaria)
>3000	C-H insaturado
<3000	C-H saturado
2260-2190	C≡C
2140-2100	C≡C
1640-1630	C=O(de amida)
1380	CH ₃ -
754, 678	Meta sustitución
725 -720	(CH ₂) _{n>4}

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹H

Picos del espectro de RMN (figs. 5.2.2-5.2.4)

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Triplete	1.10	3H	C ¹ H ₃ -CH ₂ -
Singulete	1.5	varía	-(CH ₂) _n (diacetileno)
Triplete	2.8	2H	-CH ₂ -C≡C-
Triplete	3.5	varía	-(CH ₂) _n (amida)
Triplete	4.4	2H	-CH ₂ -C=O
Singulete(ancho)	6.4	1H	-NH-
Grupo de señales	7.2-8.2	4H	Meta sustitución

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Esta técnica nos permitió confirmar el peso molecular de cada uno de los monómeros, así como la pureza de los mismos. El ión molecular impar con los principales iones fragmento pares, confirma la existencia de nitrógeno. En todos los casos observamos dos principales fragmentaciones.

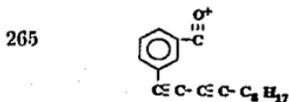
Se presentan a continuación los principales iones fragmento de los monómeros sintetizados.

1. OCT-OCTI(fig 5.2.5)

m/z	Estructura
365	 <chem>CCCCCCCC(=O)N(C)C1=CC=CC=C1</chem>
266	 <chem>CCCCCCCC(=N+)(C)C1=CC=CC=C1</chem>
237	 <chem>CCCCC1=CC=CC=C1</chem>

2. OCT-DECI(fig 5.2.6)

m/z	Estructura
393	 <chem>CCCCCCCC(=O)N(C)C1=CC=CC=C1</chem>
294	 <chem>CCCCCCCC(=N+)(C)C1=CC=CC=C1</chem>



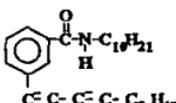
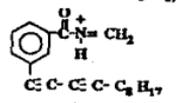
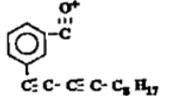
3. OCT-DODEC(FIG 5.2.7)

m/z	Estructura
421	<p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{O}^+)\text{-N-C}_{17}\text{H}_{17}$</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-C-C-C}_{11}\text{H}_{21}$</p>
322	<p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{O}^+)\text{-N-CH}_3$</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-C-C-C}_{11}\text{H}_{21}$</p>
293	<p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{O}^+)\text{-C-C-C-C-C}_{11}\text{H}_{23}$</p>

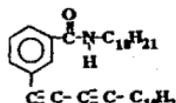
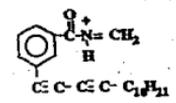
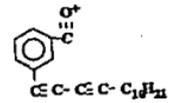
4. DEC-OCTI

m/z	Estructura
393	<p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{O}^+)\text{-N-C}_{11}\text{H}_{21}$</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-C-C-C}_6\text{H}_{13}$</p>
266	<p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{O}^+)\text{-N-CH}_3$</p> <p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-C-C-C}_6\text{H}_{13}$</p>
237	<p>$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{O}^+)\text{-C-C-C-C-C}_6\text{H}_{13}$</p>

5. DEC-DECI (fig 5.2.8)

m/z	Estructura
421	
294	
265	

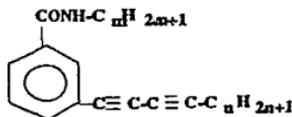
6. DEC-DODE

m/z	Estructura
449	
322	
293	

ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico se empleó para determinar las transiciones de primer y segundo orden.

El TGA nos permite determinar la temperatura de descomposición de cada monómero y la DSC confirmar el punto de fusión. Se condensa la información obtenida en la siguiente tabla.



n1	n	Temperatura de descomposición (°C)	Punto de fusión (°C)
8	6	170	128
8	8	188	116
8	10	199	113
10	6	238	79
10	8	271	66
10	10	283	62

Se presentan las figuras del análisis termogravimétrico (figs. 5.2.9 - 5.2.14) y de la calorimetría de barrido diferencial (figs. 5.2.15 - 5.2.20)

RAYOS X

Los difractogramas de rayos X mostraron máximos de difracción, lo que nos indica que las m-alcadiinilbenzamidias son compuestos cristalinos (figs. 5.2.21 - 5.2.26).

ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental de cada monómero nos mostró que la pureza de las m-alcadiinilbenzamidias es aceptable. Se muestra una comparación entre los valores teóricos y los experimentales de cada uno de los monómeros sintetizados.

1. OCT-OCTI

	%C	%H	%O	%N
TEORICO	82.19	9.59	4.38	3.84
EXPERIMENTAL	82.24	9.50	4.28	3.98

2. OCT-DECI

	%C	%H	%O	%N
TEORICO	82.44	9.92	4.08	3.56
EXPERIMENTAL	81.35	9.93	4.07	4.65

3. OCT-DODE

	%C	%H	%O	%N
TEORICO	82.66	10.21	3.80	3.33
EXPERIMENTAL	82.65	10.11	3.85	3.39

4. DEC-OCTI

	%C	%H	%O	%N
TEORICO	82.44	9.92	4.08	3.56
EXPERIMENTAL	82.41	9.85	4.18	3.56

5. DEC-DECI

	%C	%H	%O	%N
TEORICO	82.66	10.21	3.80	3.33
EXPERIMENTAL	82.66	10.23	3.81	3.30

6. DEC-DODE

	%C	%H	%O	%N
TEORICO	82.85	10.47	3.56	3.11
EXPERIMENTAL	81.90	10.50	3.60	4.00

MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA

Considerando la estructura de las m-alcadiinilbenzamidas, se creía que los monómeros obtenidos tenían características de cristales líquidos, por lo que se observaron en un microscopio de luz polarizada, determinando que los compuestos si eran cristalinos, mas no forman cristales líquidos, debido a que la amida forma puentes de hidrógeno. Esta técnica también nos ayudó a confirmar los puntos de fusión.

Se muestran las fotografías obtenidas de uno de los monómeros sintetizados. Se eligió presentar la m-dodecidiinil decilbenzamida, debido a que por ser ésta la que tiene la mayor longitud en las cadenas, tendría mayores probabilidades de formar un cristal líquido.

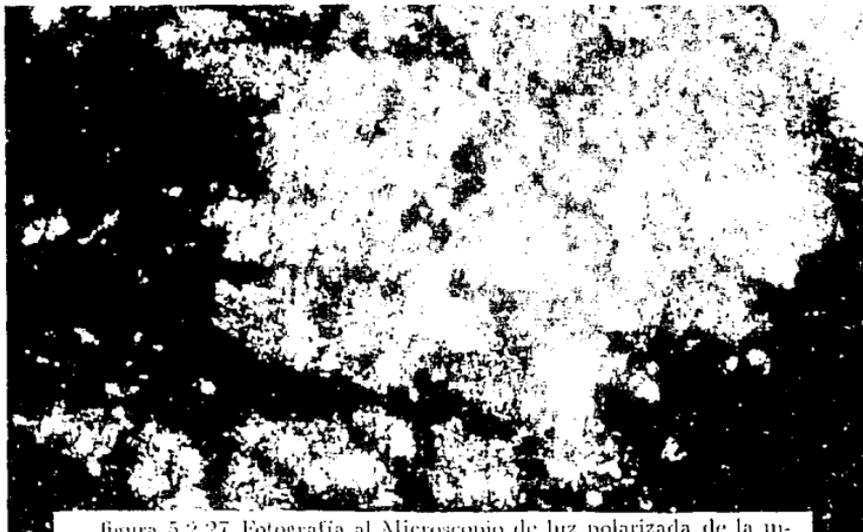


figura 5.2.27 Fotografía al Microscopio de luz polarizada de la m-dodecidiilil decilbenzamida antes de su punto de fusión.

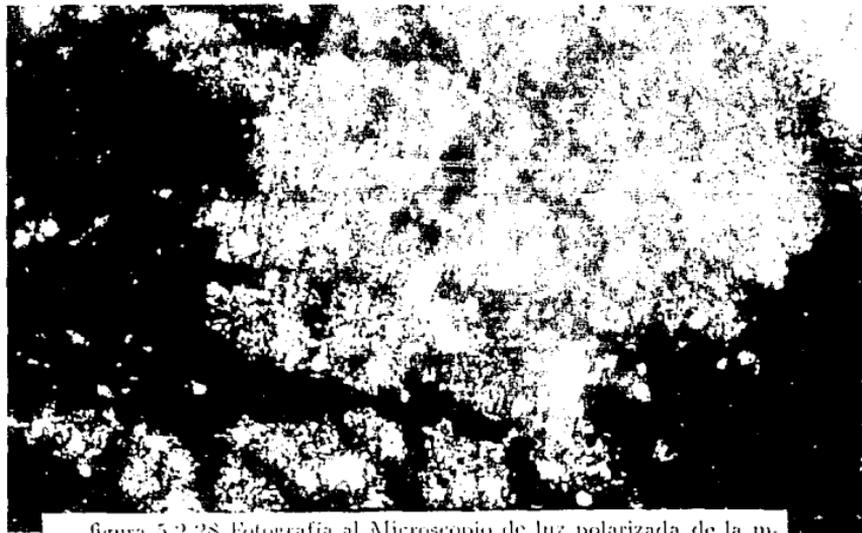


figura 5.2.28 Fotografía al Microscopio de luz polarizada de la m-dodecidiilil decilbenzamida después de recristalizar.

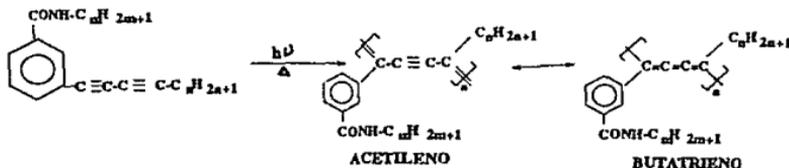
5.3 Caracterización de los polímeros

La polimerización fue estudiada empleando la microespectroscopía FTIR, comparando la fotopolimerización, la termopolimerización y la fotopolimerización térmica, siendo esta última la que nos permitió obtener los polímeros de las *m*-alcadiinilbenzamidas.

Se intentó estudiar el seguimiento de la polimerización por espectrofotometría UV-VIS, debido a la aparición de dobles ligaduras (grupos cromóforos), sin embargo la gradual insolubilidad de los polímeros al ir avanzando la reacción, dificulta la obtención del espectro de absorción en solución; también se intentó obtener el espectro directamente de las placas de cuarzo en las que se efectuaba la fotopolimerización térmica, la claridad y total transparencia de los cristales monoméricos (con absorciones en la región espectral del UV, empezando alrededor de 300 nm), llega a ser coloreada con el aumento en la polimerización, del rosa al rojo oscuro, hasta que finalmente se obtiene un lustre metálico, en estado completamente polimerizado, por lo que hay una gradual dispersión de la luz incidente, lo que imposibilita la obtención del espectro de absorción.

Por lo anterior expuesto, se eligió la espectroscopía FTIR para efectuar el seguimiento de la polimerización de los diacetilenos sintetizados. En un espectrómetro FTIR normal no se tiene la resolución espacial adecuada, ni la posibilidad de ir almacenando los espectros al mismo tiempo que se lleva a cabo la polimerización, por lo que se eligió la microespectroscopía FTIR, que da una buena resolución espacial y permite almacenar los espectros cada vez que sea necesario.

De acuerdo a la reacción planteada en el capítulo 2 fig. 2.9, la reacción de polimerización de las *m*-alcadiinilbenzamidas estará descrita por la siguiente ecuación:



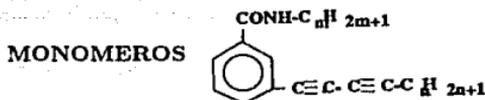
Empleando esta técnica determinamos las condiciones de polimerización

Monómero	Temperatura (°C)	tiempo (horas)
Oct-Octi	135	30
Oct-Deci	120	33
Oct-Dode	115	47
Dec-Octi	85	53
Dec-Deci	70	50
Dec-Dodeci	65	55

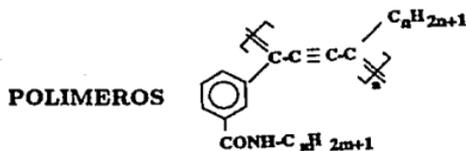
Analizando los espectros de IR de los polímeros (se muestra la interpretación general)

cm ⁻¹	Vibración
3370-3300	N-H(secundaria)
>3000	C-H insaturado
<3000	C-H saturado
2250-2000	C≡C
1640-1630	C=O(de amida)
1380	CH ₃ -
754, 678	Meta sustitución
725 -720	(CH ₂) _{n>4}

se ve que el principal cambio observado en éstos es la aparición de una sola banda debida al triple enlace, por lo que el seguimiento de la reacción de polimerización se centró en la región espectral de 2120-2250 cm⁻¹. se enlistan los valores observados de estas bandas, tanto en los monómeros como en los polímeros obtenidos.



m	n	ν (cm ⁻¹)
8	6	2157, 2203
8	8	2153, 2243
8	10	2155, 2243
10	6	2149, 2233
10	8	2155, 2238
10	10	2169, 2240



m	n	ν (cm ⁻¹)
8	6	2231
8	8	2230
8	10	2233
10	6	2238
10	8	2243
10	10	2252

Se muestran como ejemplo, los valores observados el seguimiento de la reacción de polimerización de las bandas correspondientes a los dos triples enlaces del Dec-Deci:

tiempo (horas)	ν (cm^{-1})
0	2155, 2238
5	2155, 2237
10	2163, 2239
15	2170, 2240
20	2193, 2242
25	2195, 2245
30	2200, 2248
40	2201, 2250
50	2243

Se presentan los espectros obtenidos por FTIR acoplado a un microscopio de alta resolución (microscopía FTIR) de los monómeros antes de irradiarlos y ya cuando se obtenía el polímero (figs. 5.3.1-5.3.15)

5.3.1 Análisis de IR del proceso de polimerización

a) Transformaciones químicas

Debido a que las bandas de los polímeros son inherentemente anchas y débiles, fue difícil detectar cambios químicos menores, que ocurren en la cadena polimérica, por lo que fue necesario eliminar absorciones interferentes, además de expandir la escala del espectro al límite proporcionado por la relación señal/ruido.

La zona donde mejor se observan los cambios químicos es la región de 2100-2240 cm^{-1} , donde aparecen las bandas que corresponden a la vibración de los dos triples enlaces.

b) Cambios estructurales y transiciones como función de la temperatura

Con el incremento en la temperatura, la expansión intermolecular reduce el momento dipolar directo de la interacción y por tanto reduce la intensidad de la absorción de la banda.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Observamos que el efecto de la temperatura sobre la intensidad de la banda es más pronunciada para bandas que provienen de grupos químicos muy polares, además de que ocurren cambios en el tamaño de éstas.

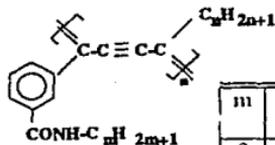
Estos cambios son el resultado de la energía térmica impartida a la multiplicidad de niveles de energía vibracional disponibles en el polímero.

Los cambios más fácilmente observados son los efectos de ensanchamiento térmico en el espectro de los polímeros fundidos.

Con la capacidad de la espectroscopía FTIR, de efectuar barridos rápidos, los cambios químicos de una muestra en la celda de calentamiento, pueden ser monitoreados, previendo que los intervalos espectrales de la muestra son más cortos que los intervalos durante los cuales ocurre el cambio. Las curvas de conversión como función de la temperatura involucra la exactitud del proceso que puede ser generado de las absorciones de IR.

5.3.2 Análisis térmico

Los polímeros presentan una temperatura de descomposición mayor a la que presentan los monómeros, se condensa dicha información en la siguiente tabla:



m	n	Temperatura de descomposición ($^{\circ}\text{C}$)
8	6	319
8	8	339
8	10	343
10	6	344
10	8	383
10	10	392

Se presentan los termogramas de los polímeros en las figuras 5.3.16 - 5.3.21.

La DSC no mostró transiciones de segundo orden ni puntos de fusión, en el rango en el que se estudiaron los monómeros. (figs. 5.3.22 - 5.3.24)

5.3.3 Rayos X

Los difractogramas muestran zonas amplias de dispersión, en lugar de máximos de difracción, por lo que los polímeros son materiales amorfos. (figs. 5.3.25-5.3.30)

Los polímeros que se deseaban obtener, debían ser materiales que formasen membranas o películas transparentes, lo cual sólo se lograba si eran amorfos.

Se presenta la comparación de algunos monómeros con su polímero (figs. 5.3.31 - 5.3.33)

5.3.4 Peso molecular número promedio (\bar{M}_n)

El peso molecular de los polímeros obtenidos se determinaron en un osmómetro de membrana WESCAN-Recorder Modelo 240, a una temperatura de 40°C y empleando isopropanol como solvente.

Sólo se les determinó a cuatro de los seis polímeros obtenidos.

Polímero	Condiciones de polimerización	\bar{M}_n
Oct-Octi	125°C' 30h25'	32 000
Oct-Dode	130°C' 45h	51 000
Dec-Deci	125°C' 30h25'	55 000
Dec-Dode	130°C' 55h5'	146 500

El peso molecular número promedio obtenido es alto, considerando la estructura de los monómeros, lo cual nos indica que puede haber reticulación. Esto se comprobó, ya que hay residuos insolubles de los polímeros.

P-E

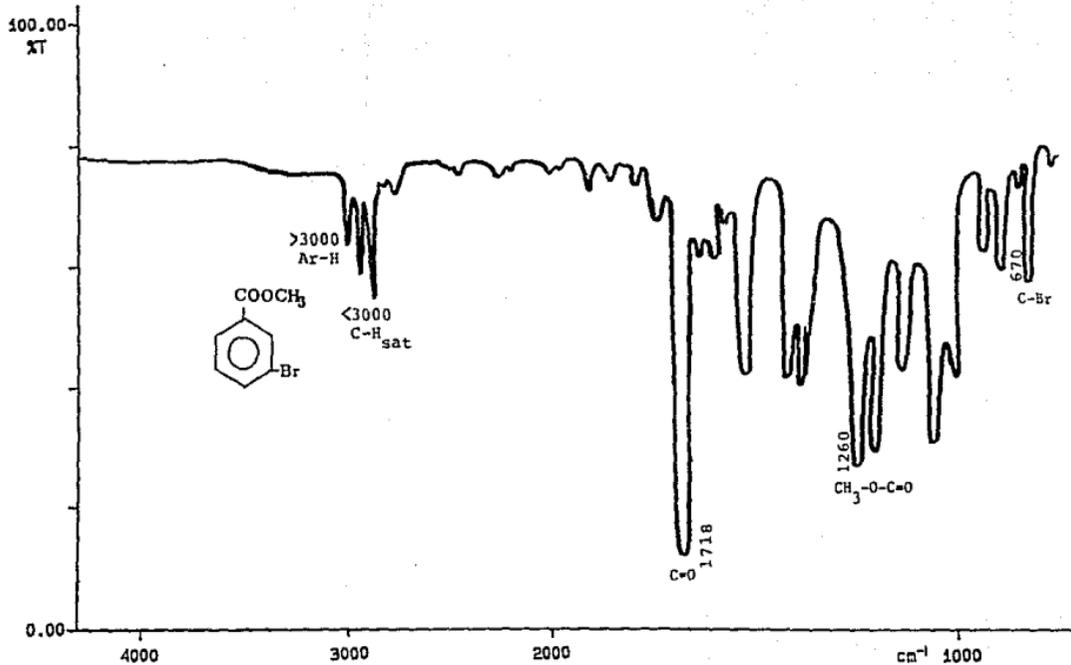
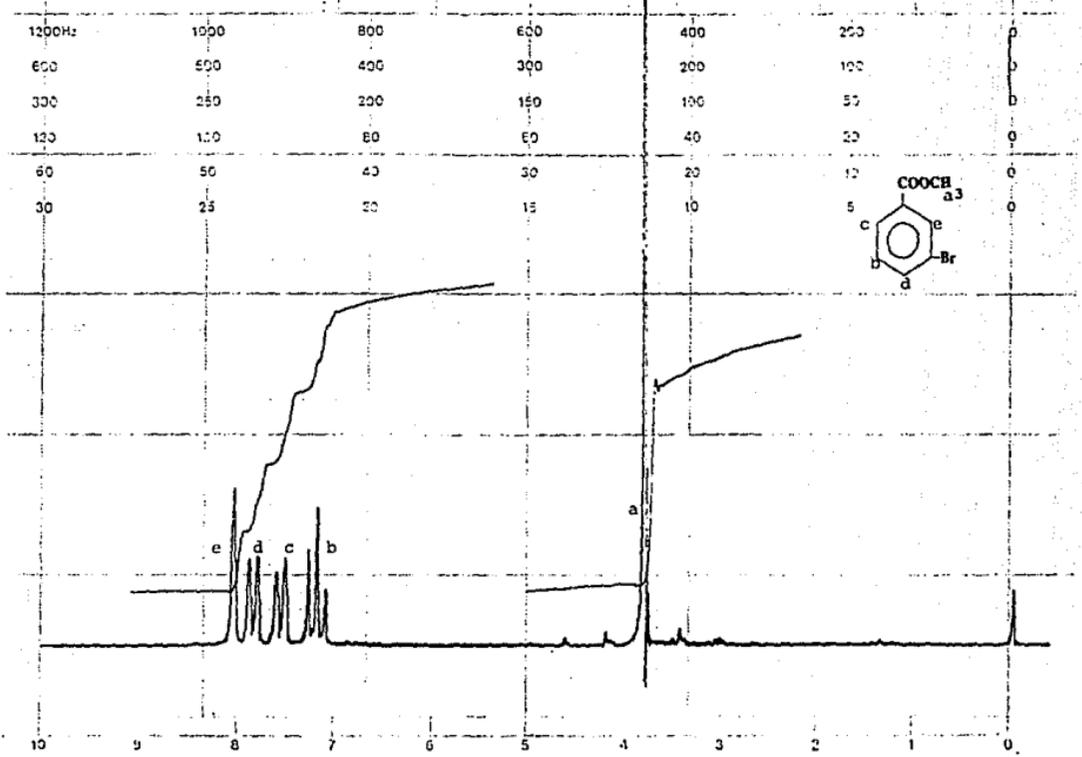


figura 5.1.1 IR del 3-bromobenzoato de metilo

LEFT OF SWEEP

RIGHT OF SWEEP



PM-300 CO MHZ NMR SPECTROMETER

figura 5.1.2 RMN del 3-bromobenzoato de metilo

P-E

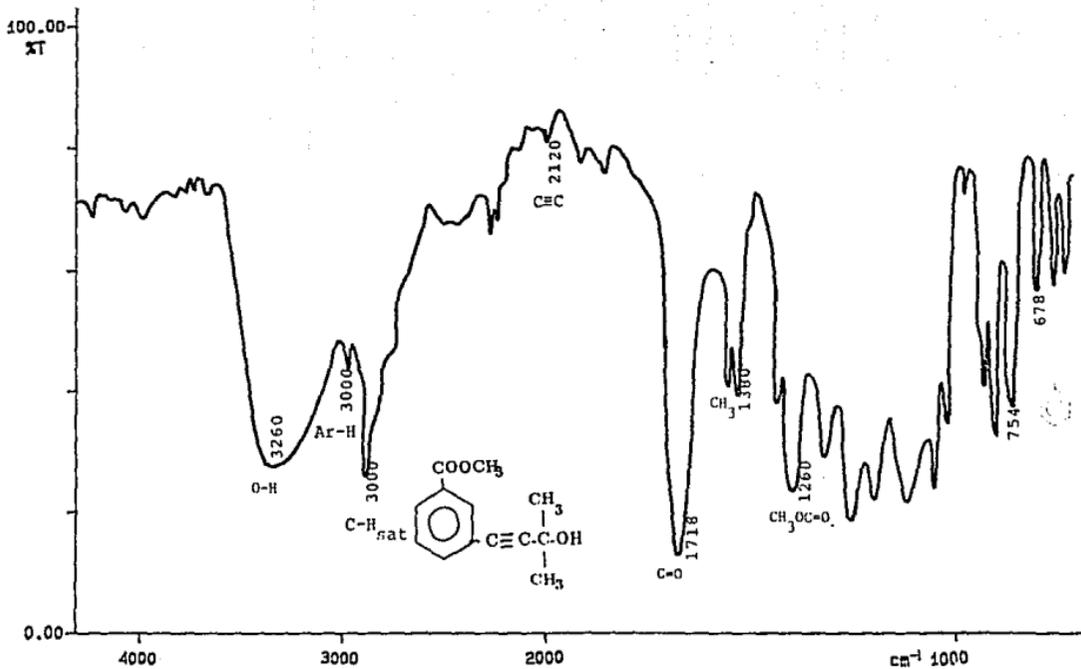
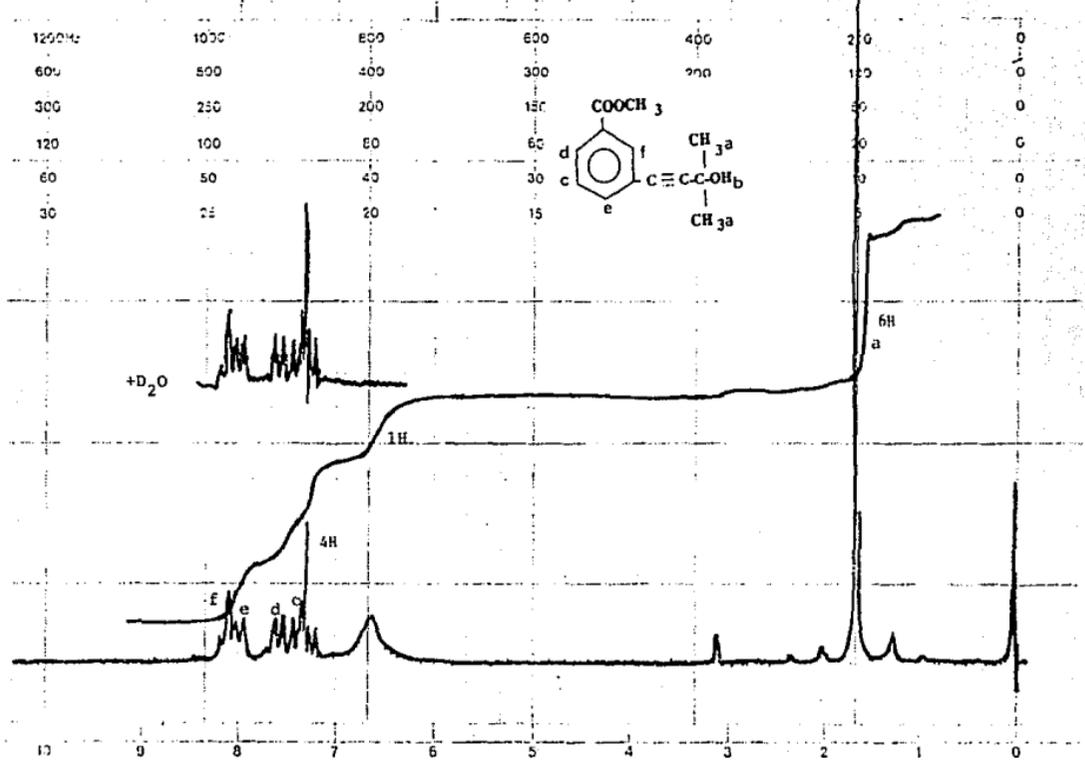


figura 5.1.3 IR del 3'-(2-hidroxi,2-metil,3-butinil)benzoato de metilo

HI OF SWELL

100%



EM-300 60 MHz NMR SPECTROMETER

figura 5.1.4 RMN del 3^a-(2-hidroxi,2-metil,3-butinil)benzoato de metilo

P-E

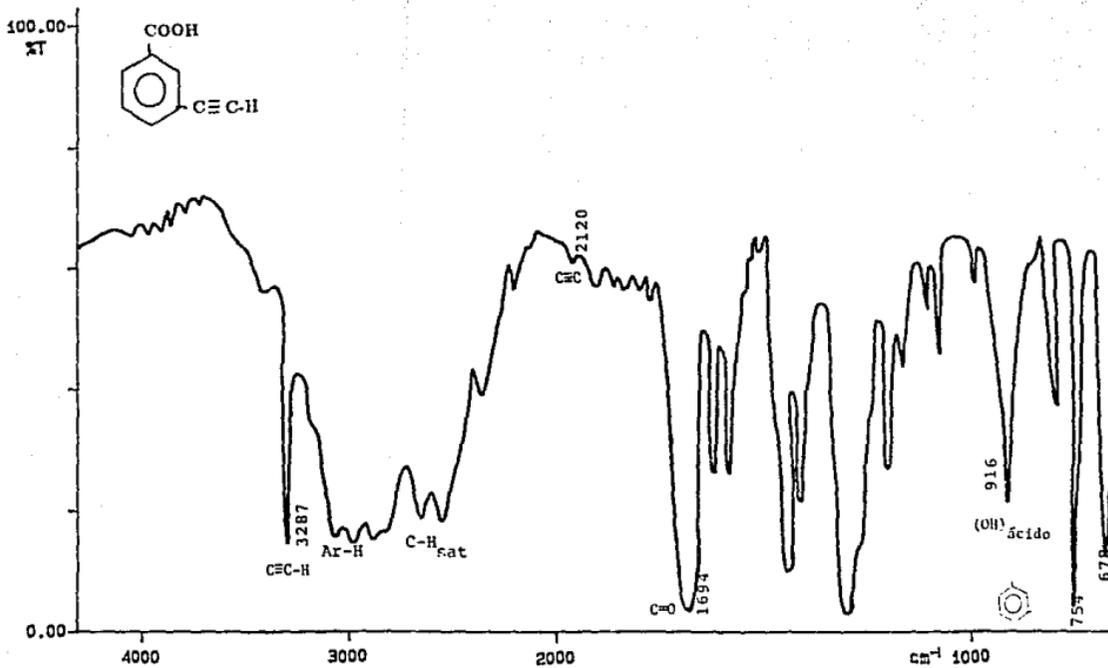
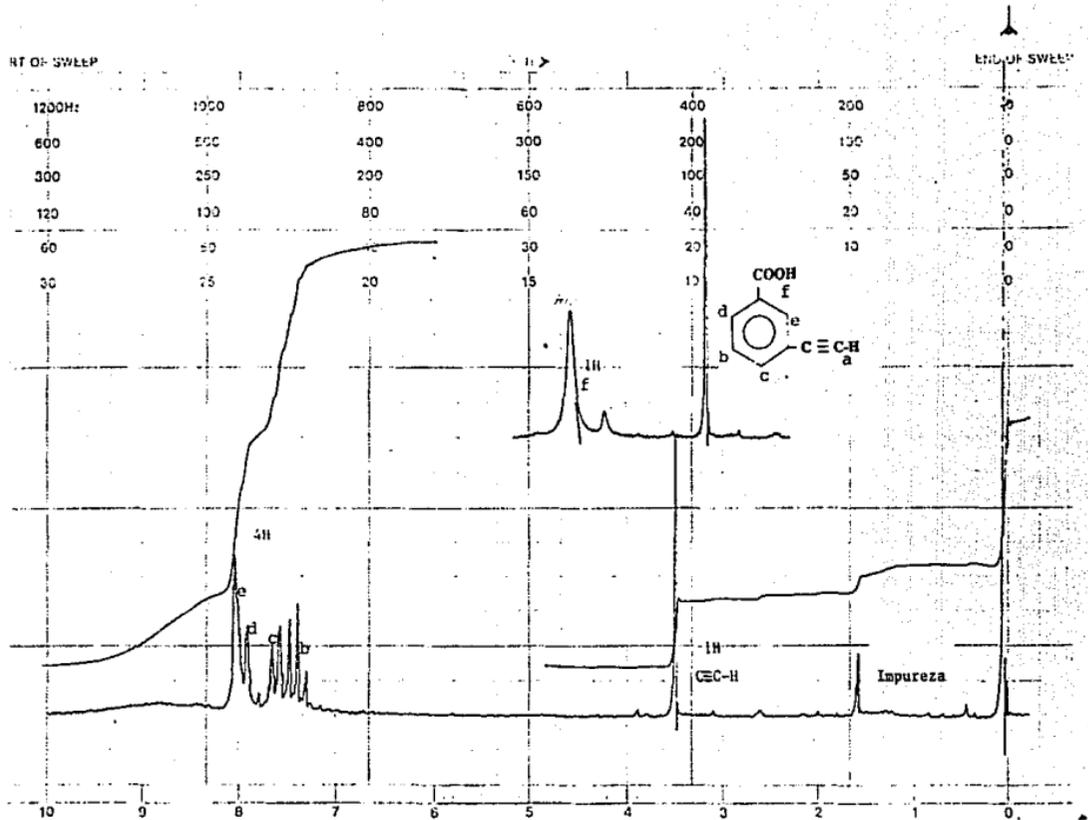


figura 5.1.5 IR del ácido 3-etinilbenzoico



EM-300 60 MHz NMR SPECTROMETER

figura 5.1.6 RMN del ácido 3-etinilbenzoico

P-E

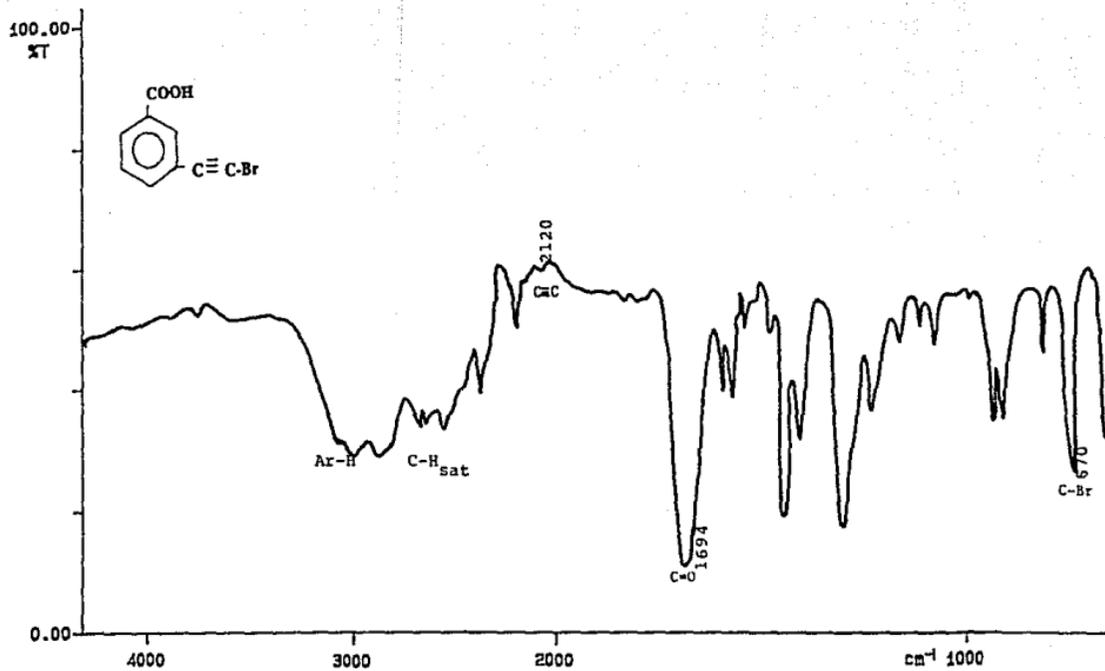
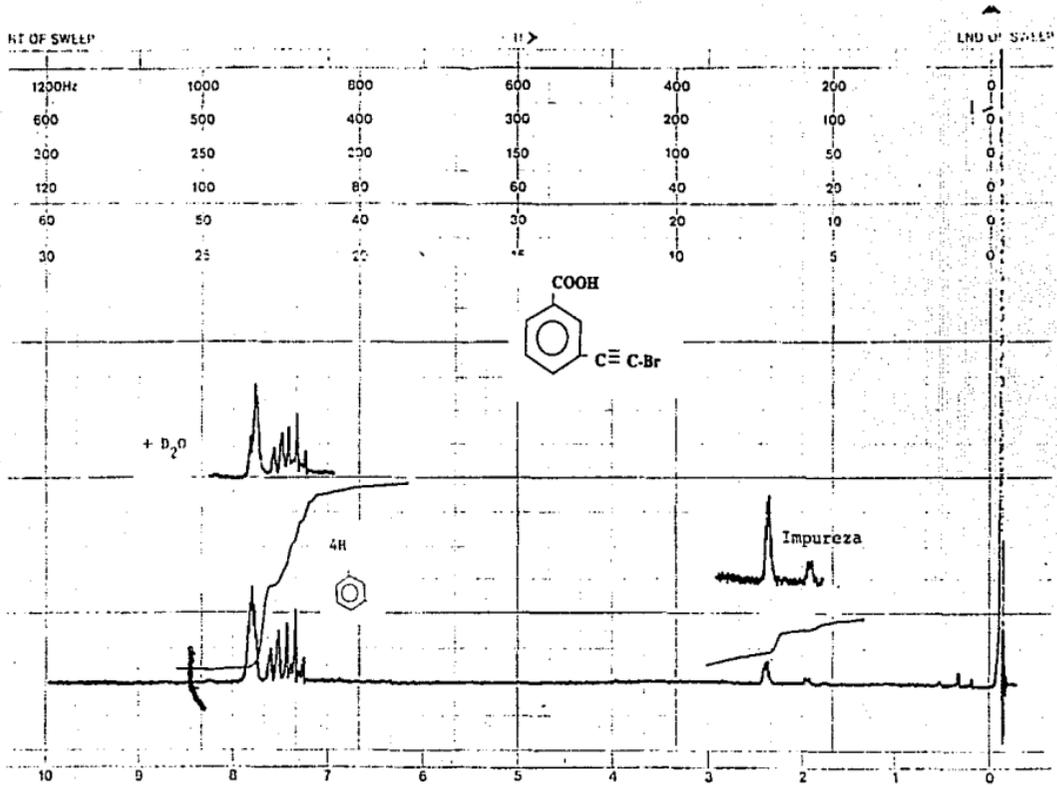


figura 5.1.7 IR del ácido 3-bromoacetilbiphenílico



EM-300 60 MHz NMR SPECTROMETER

figura 5.1.8 RMN del ácido 3-bromoetilbenzoico

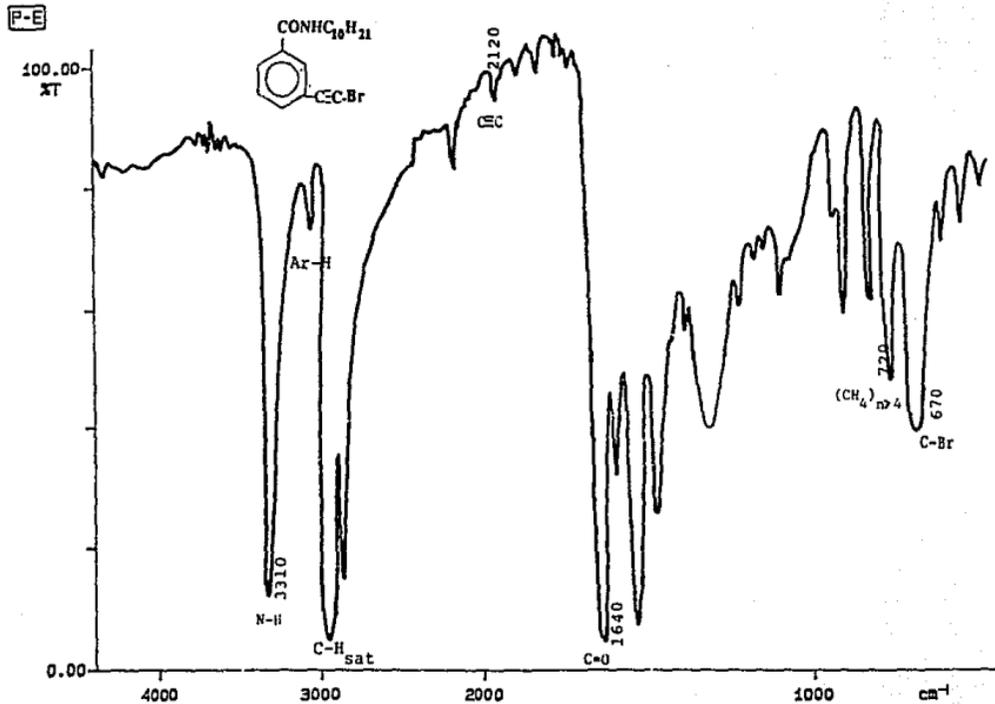


figura 5.1.9 IR de la 3-bromoetnildecilbenzilamida

P-E

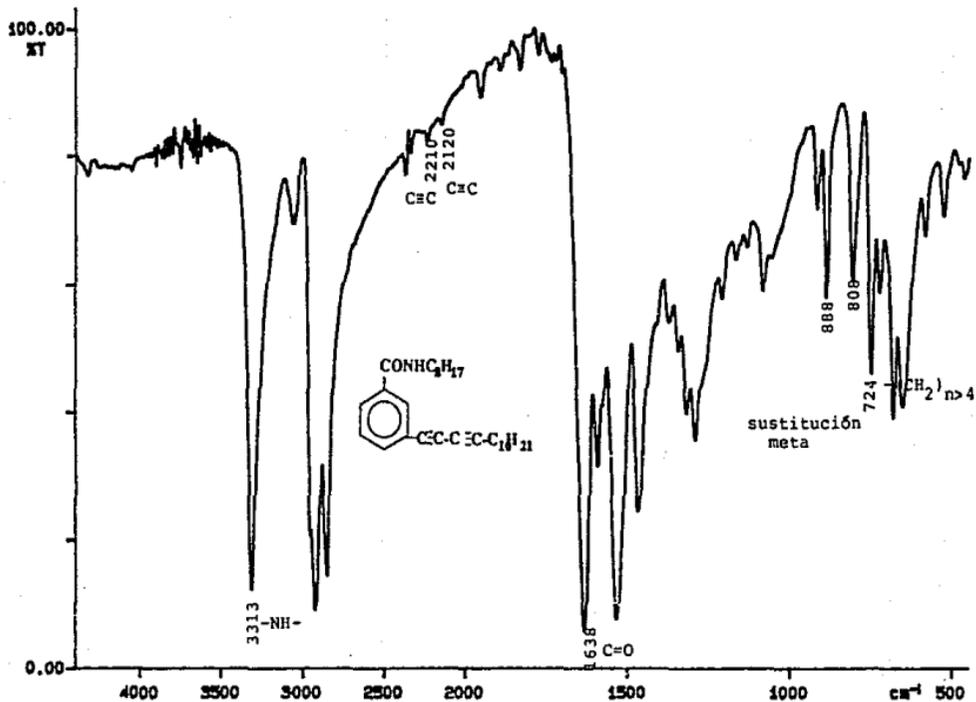


figura 5.2.1 IR de la m-dodeciloctilbenzamida

START OF SWEEP

II >

END OF SWEEP

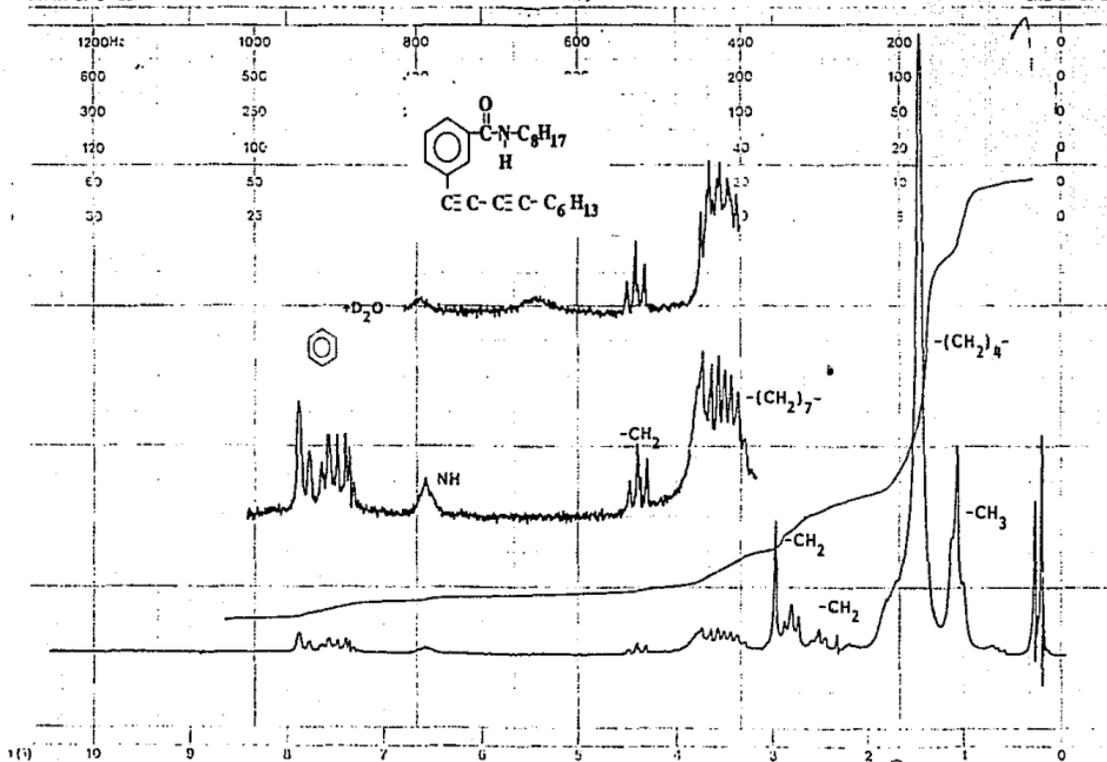


figura 5.2.2 RMN de la m-octidiinii octilbenzamida

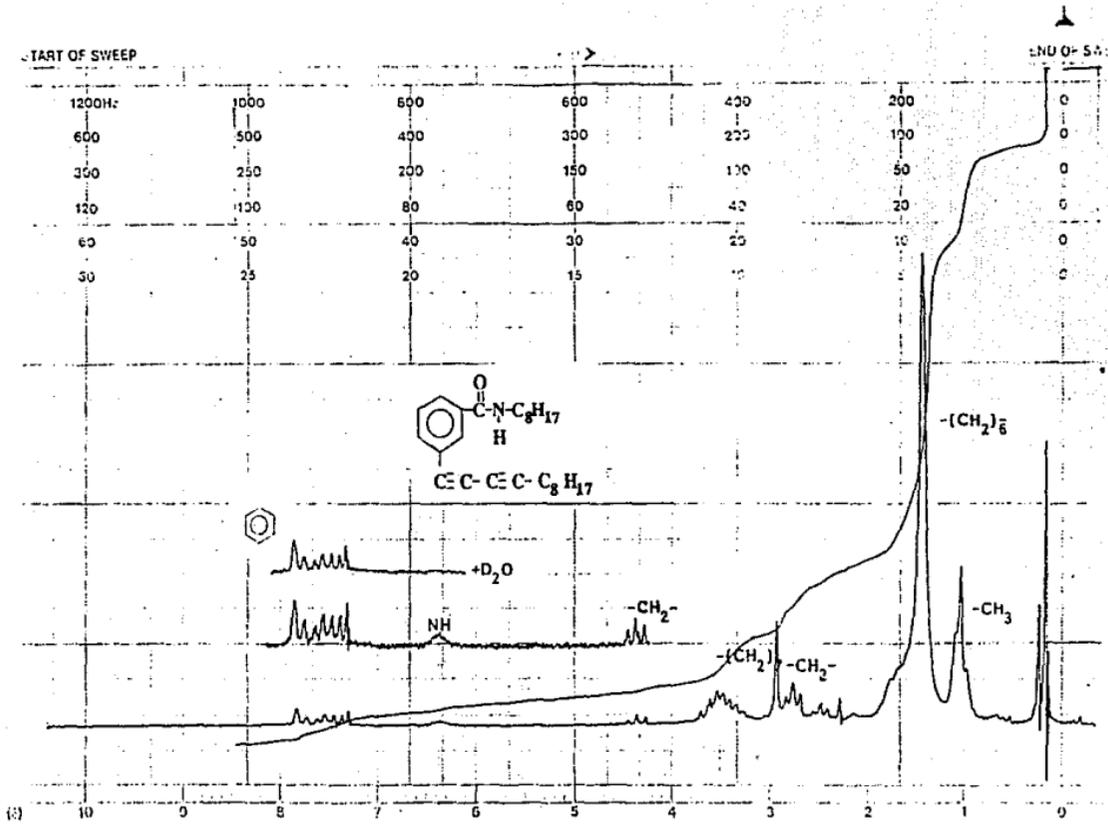
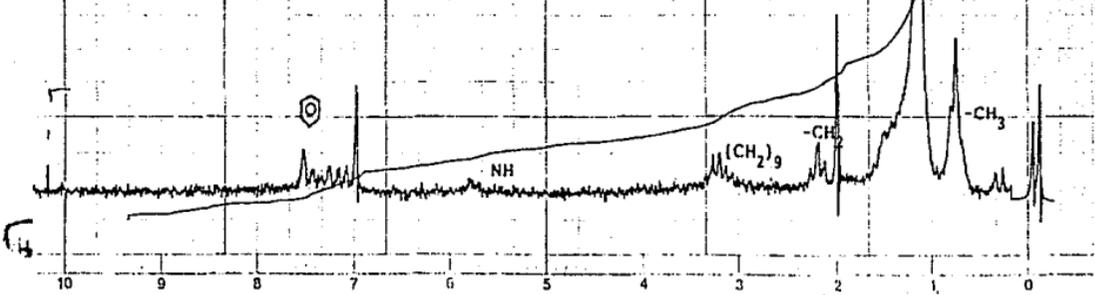
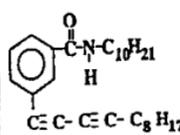
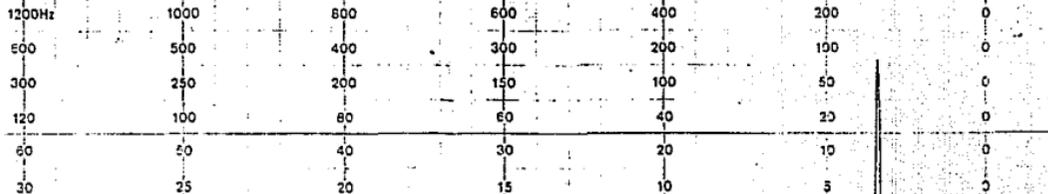


figura 5.2.3 RMN de la m-decillinil octilbenzamida

f OF SWEEP

>||>

END OF SWEEP



EM-360 CO MHz NMR SPECTROMETER

figura 5.2.4 RMN de la decilindolizide benzamida

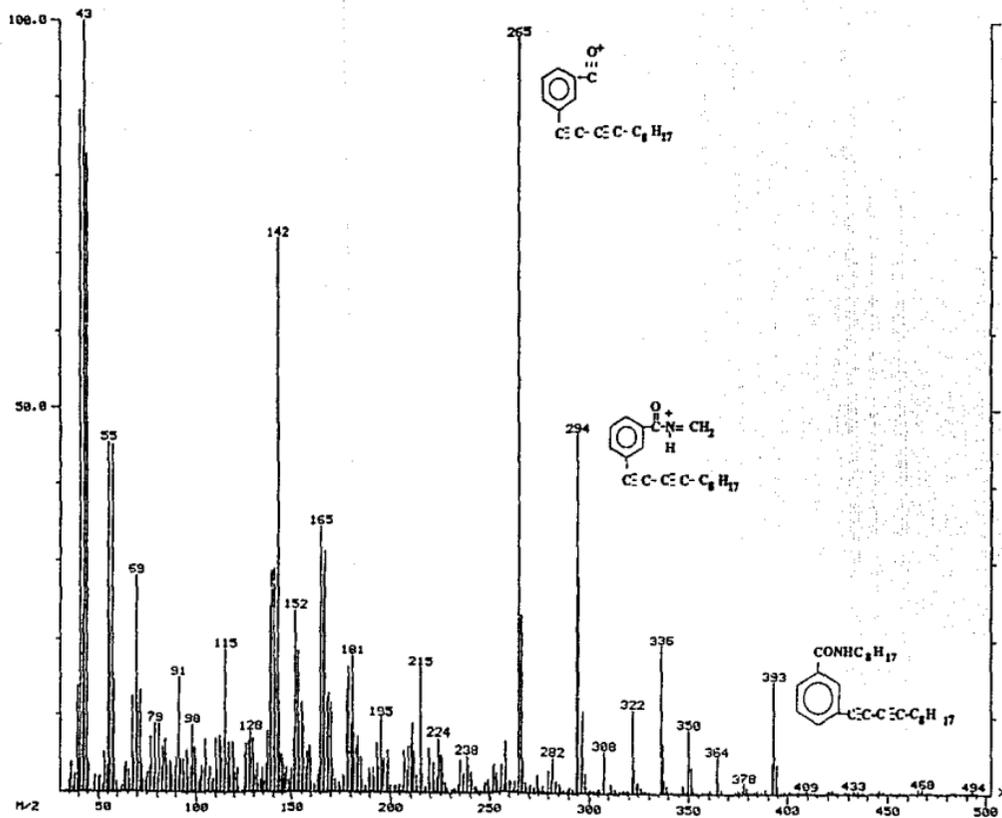


figura 5.2.6 Espectro de Masas de la m-decildimilbenzamid

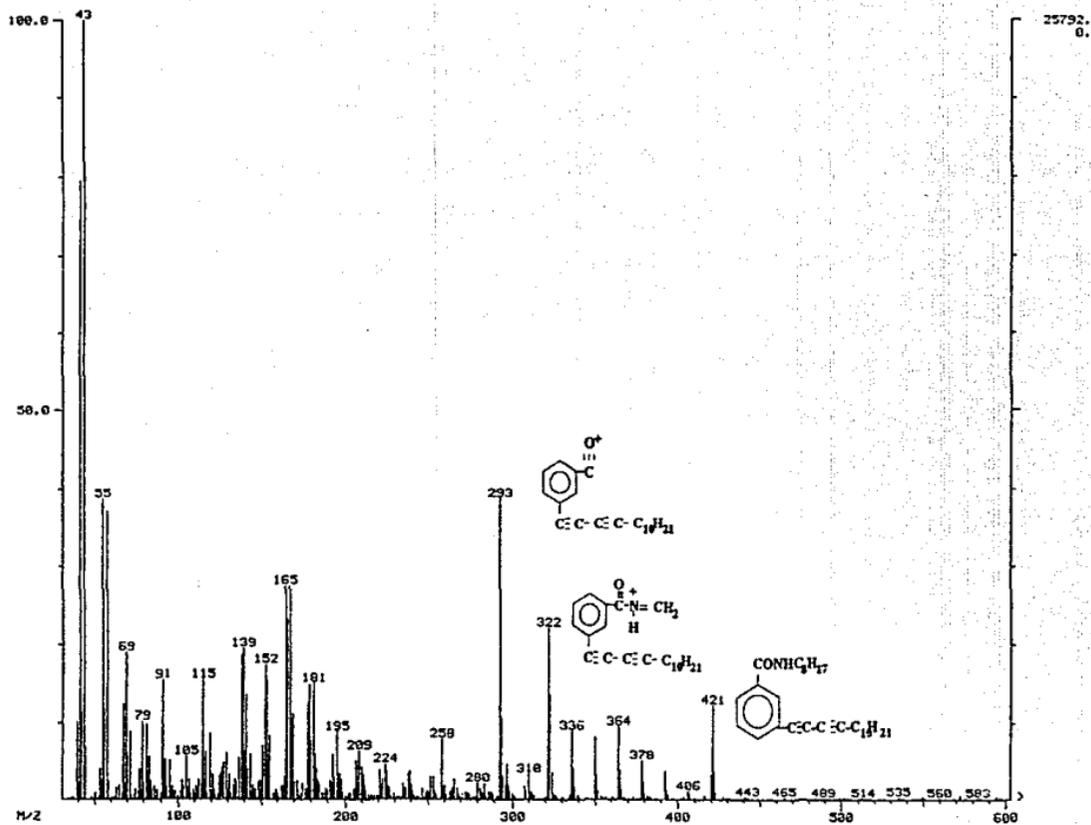


figura 5.2.7 Espectro de Masas de la m-dodecidiiniloctilbenzamida

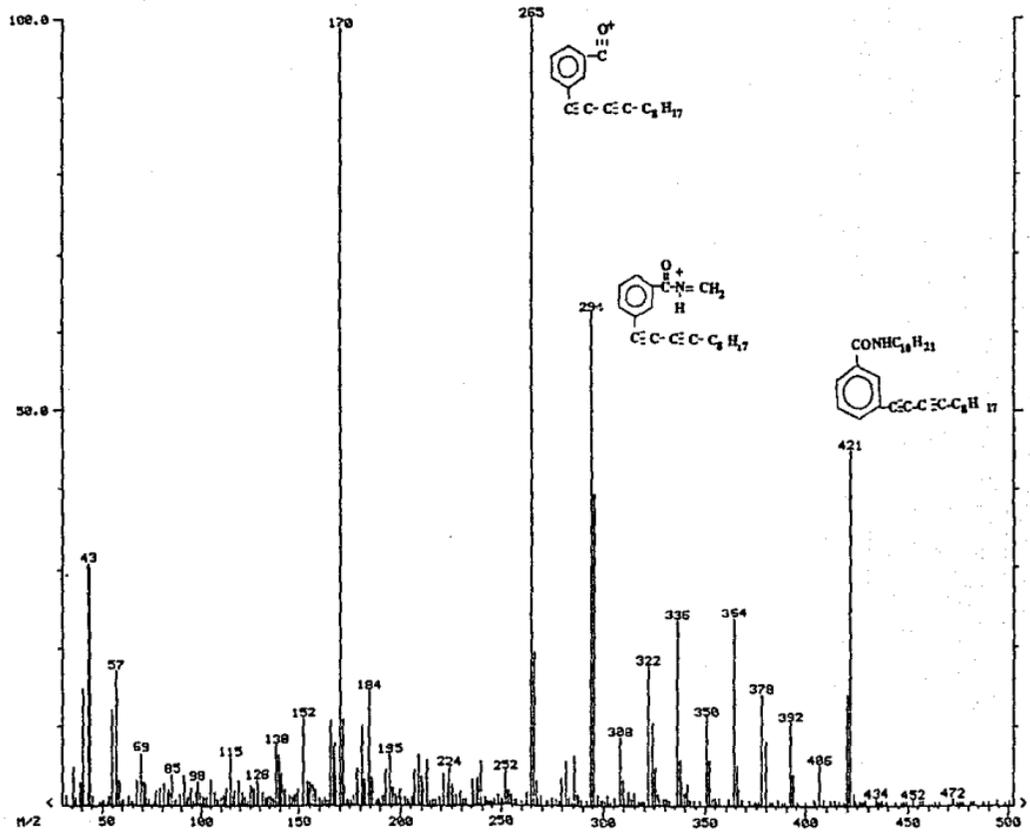


figura 5.2.8 Espectro de Masas de la m-decidiindildecilbenzamida

TGA

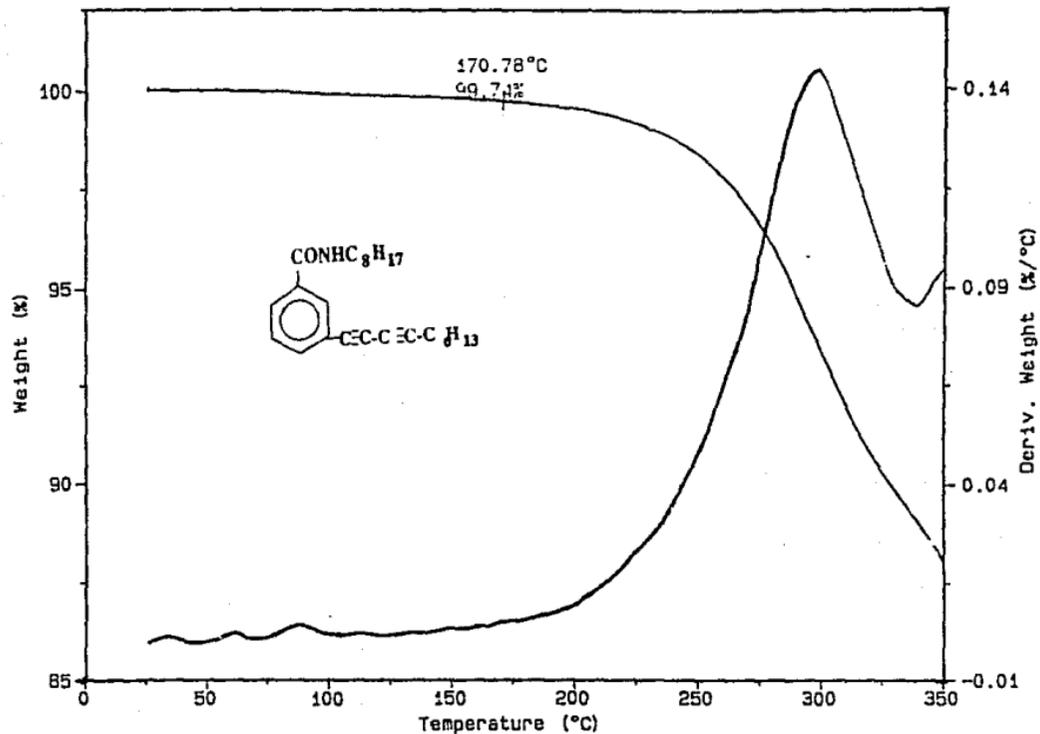


figura 5.2.9 TGA de la m-octidiniioctilbenzamida

TGA

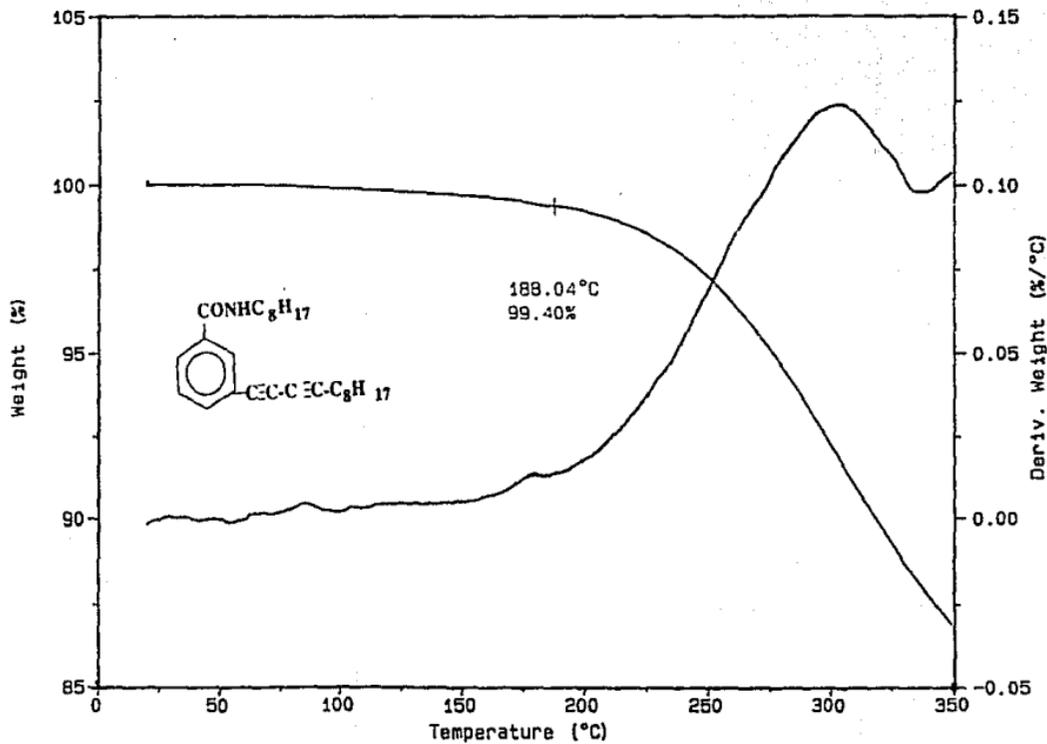


figura 5.2.10 TGA de la decilniloctilbenzamida

TGA

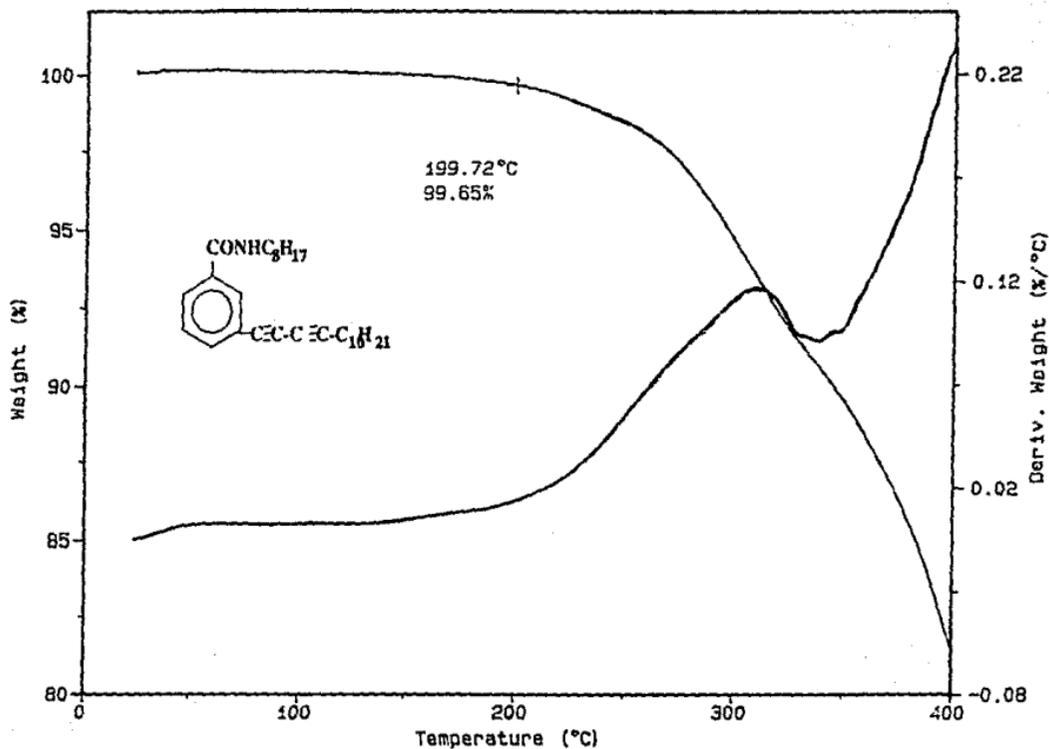


figura 5.2.11 TGA de la m-dodecildifenilbenzamida

TGA

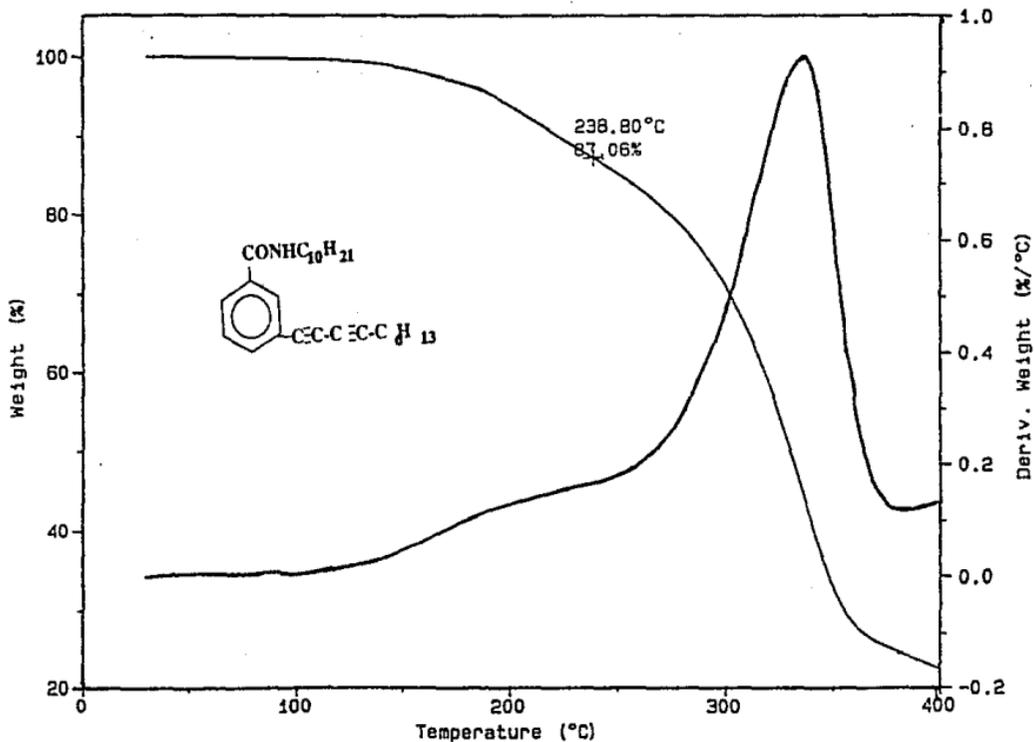


figura 5.2.12 TGA de la octidinildecilbenzamida

TGA

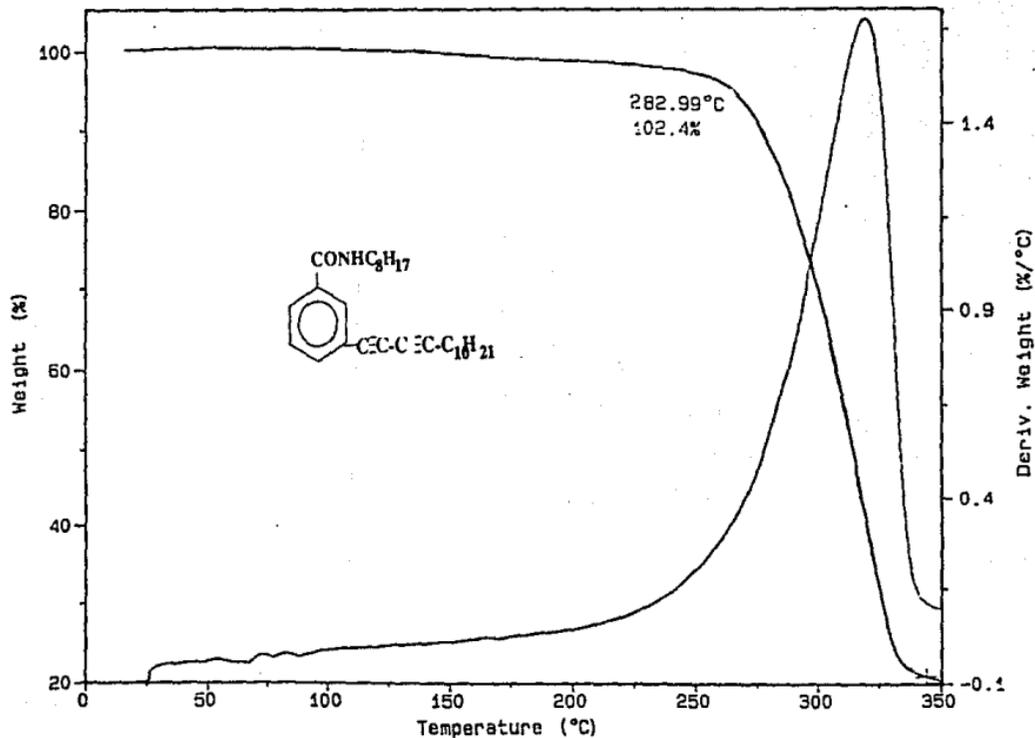


figura 5.2.14 TGA de la m-dodecidiiniloctilbenzamida

DSC

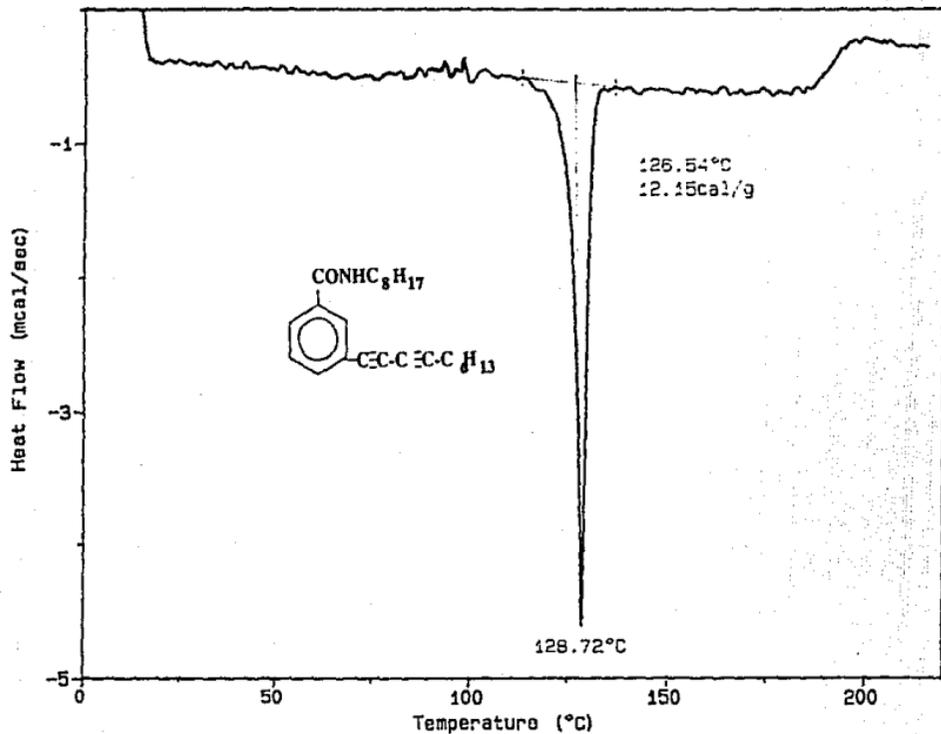


figura 5.2.15 DSC de la m-octidiniolcilbenzamida

DSC

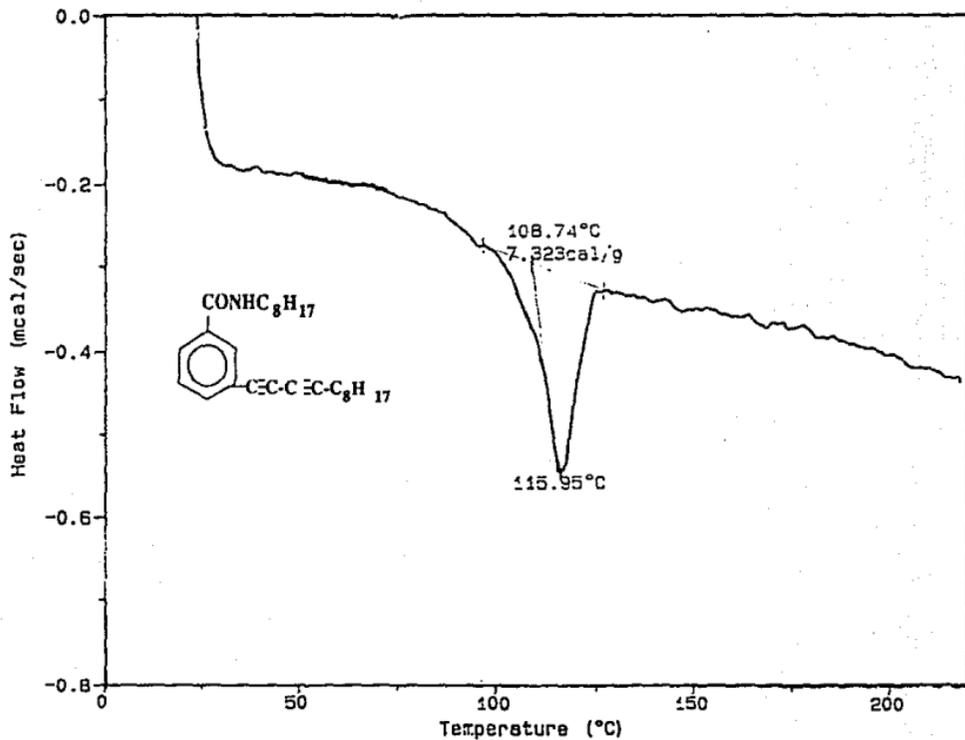


figura 5.2.16 DSC de la m-decidiidodeciltolbenzamida

DSC

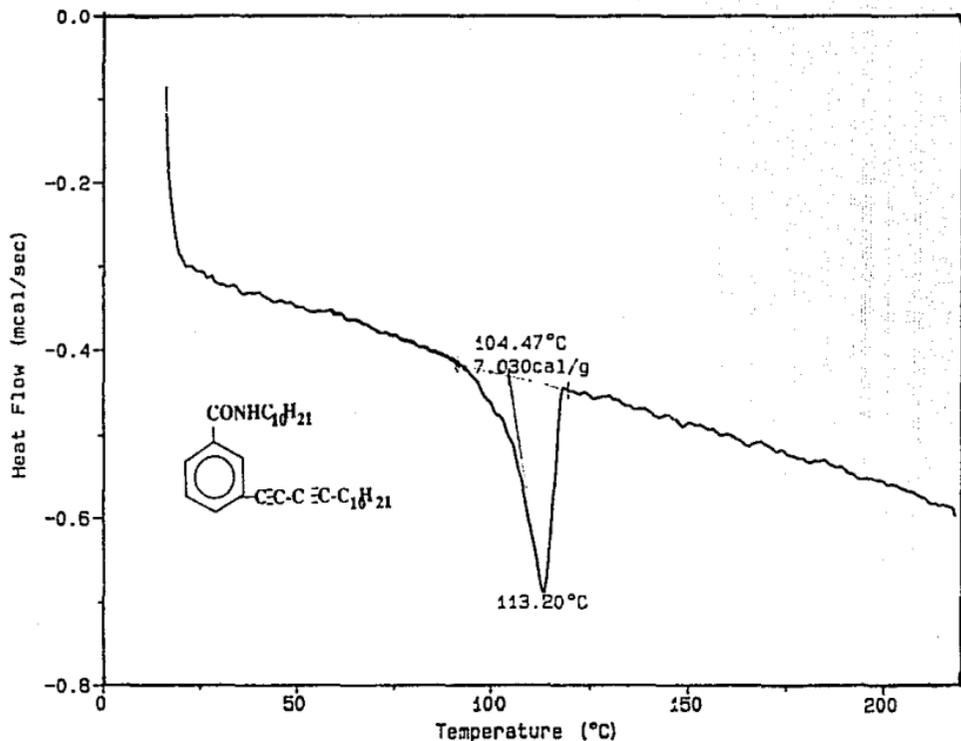


figura 5.2.17 DSC de la m-dodecidiinl'decilbenzamida

DSC

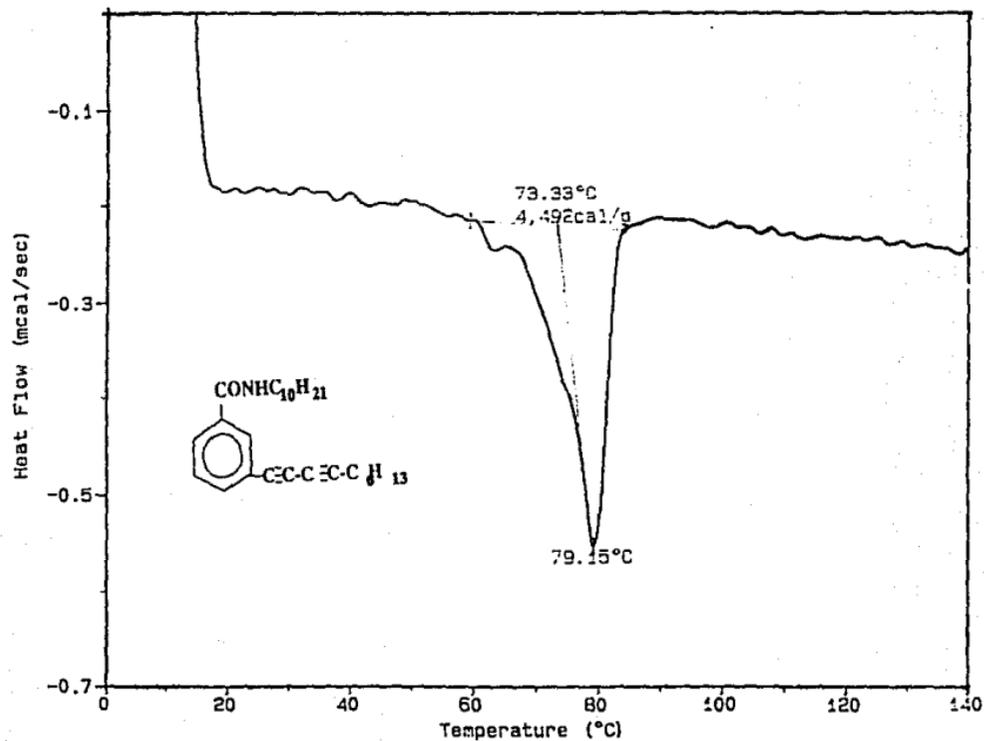


figura 5.2.18 DSC de la m-octidiindecilbenzamida

DSC

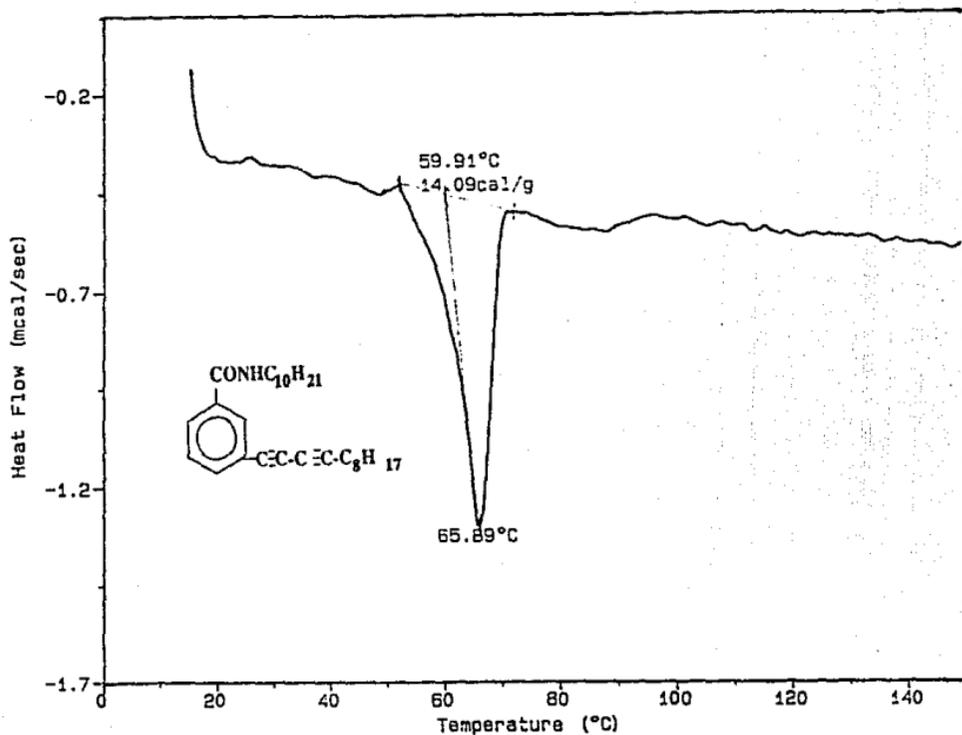


figura 5.2.19 DSC de la *m-m*-decidiinildecilbenzamida

DSC

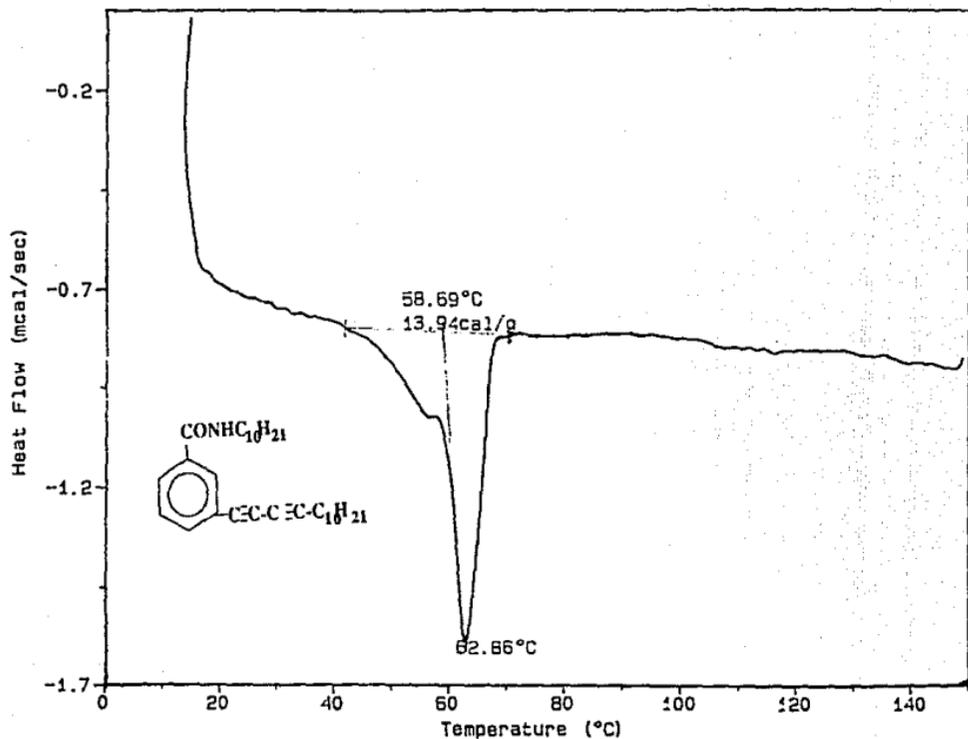


figura 5.2.20 DSC de la m-dodecylundecylbenzamida

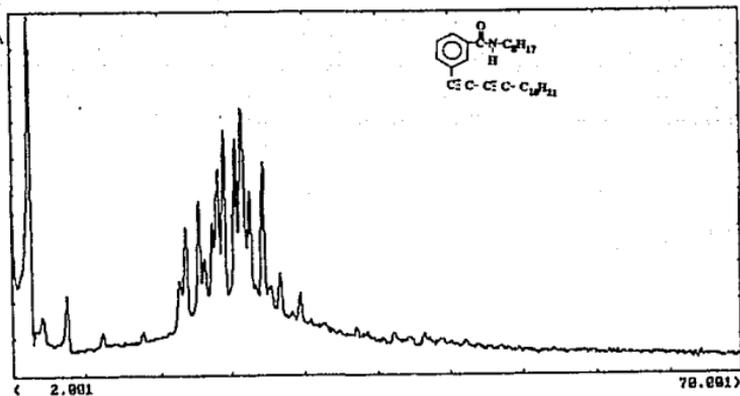


figura 5.2.21 RX de la m-dodecidiiniloctilbenzamida

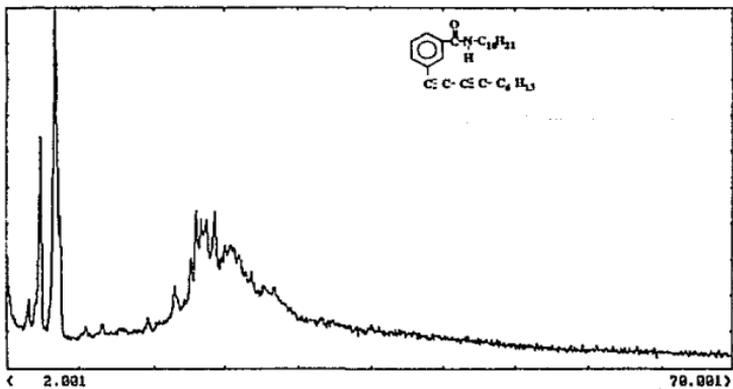


figura 5.2.22 RX de la octidiinildecilbenzamida

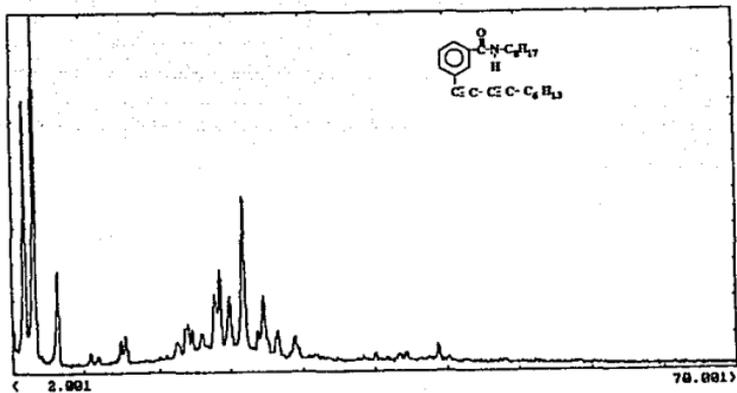


figura 5.2.23 RX de la m-octyldioctylbenzamida

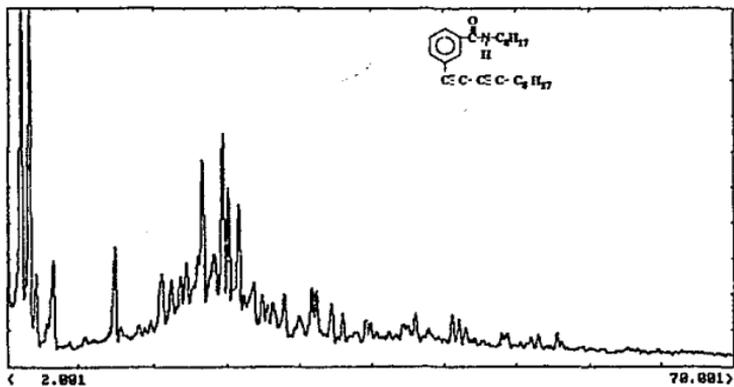


figura 5.2.24 figura 5.2.24 RX de la m-decylidioctylbenzamida

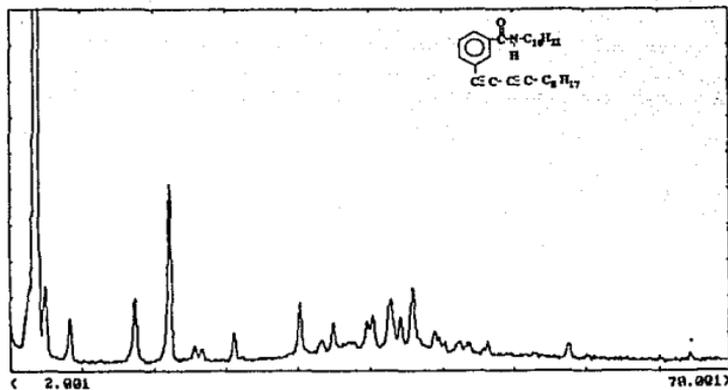


figura 5.2.25 RX de la m-decidiinildecilbenzamida

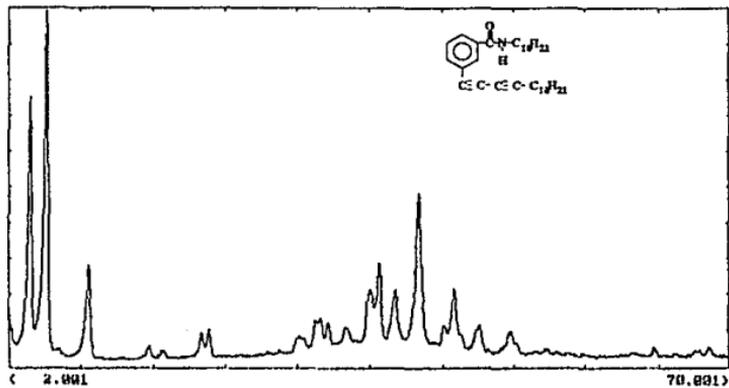
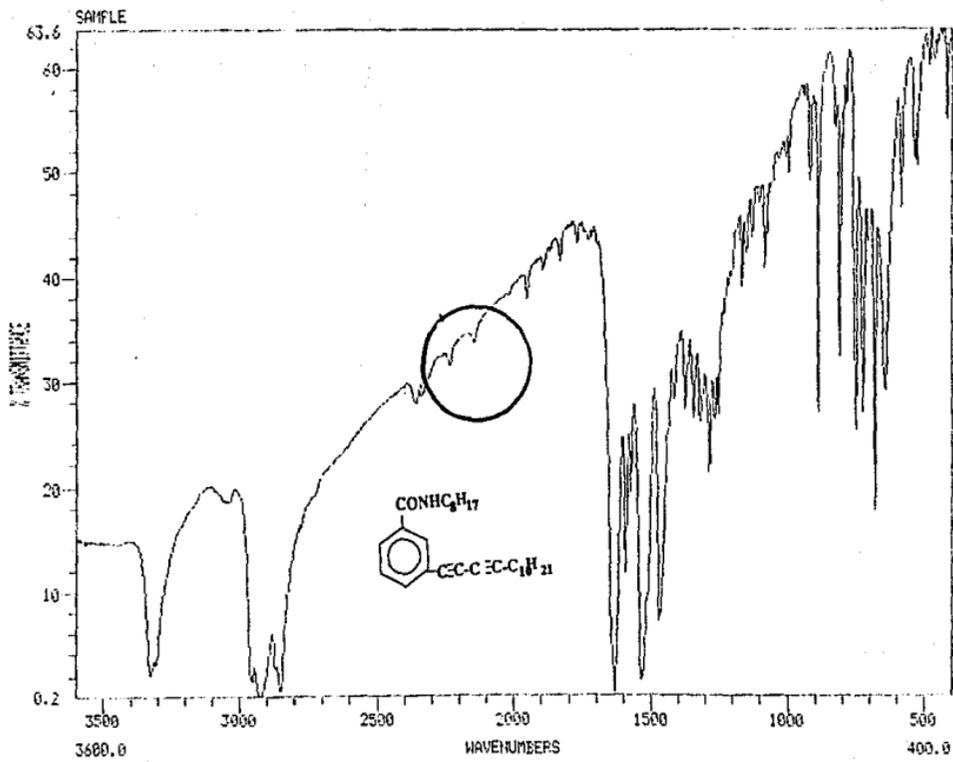
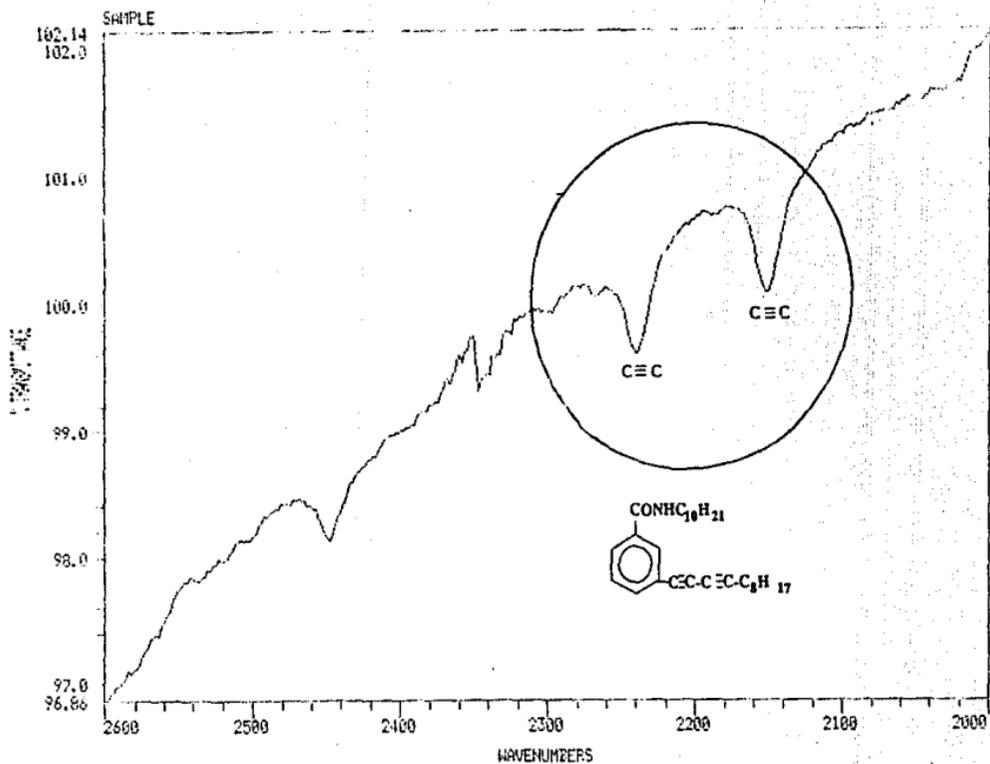


figura 5.2.26 RX de la m-dodecidiinildecilbenzamida



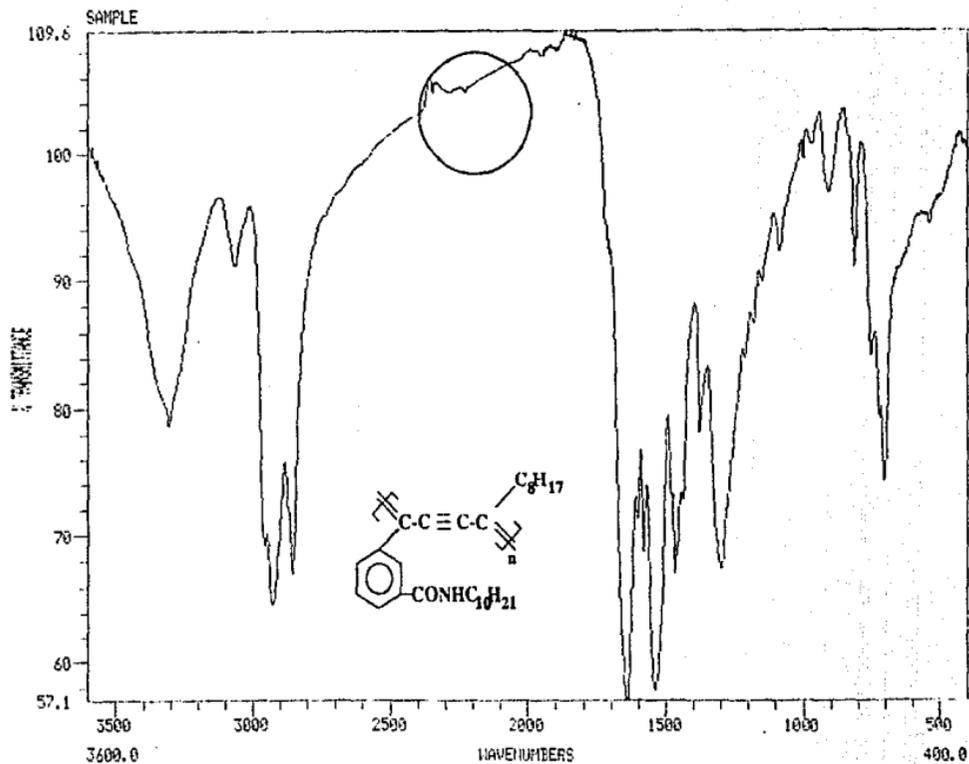
Nicolet Instrument Corporation

figura 5.3.11 IR con Microscopio Acoplado de la m-dodecidiinil octilbenzamida SIN IRRADIAR



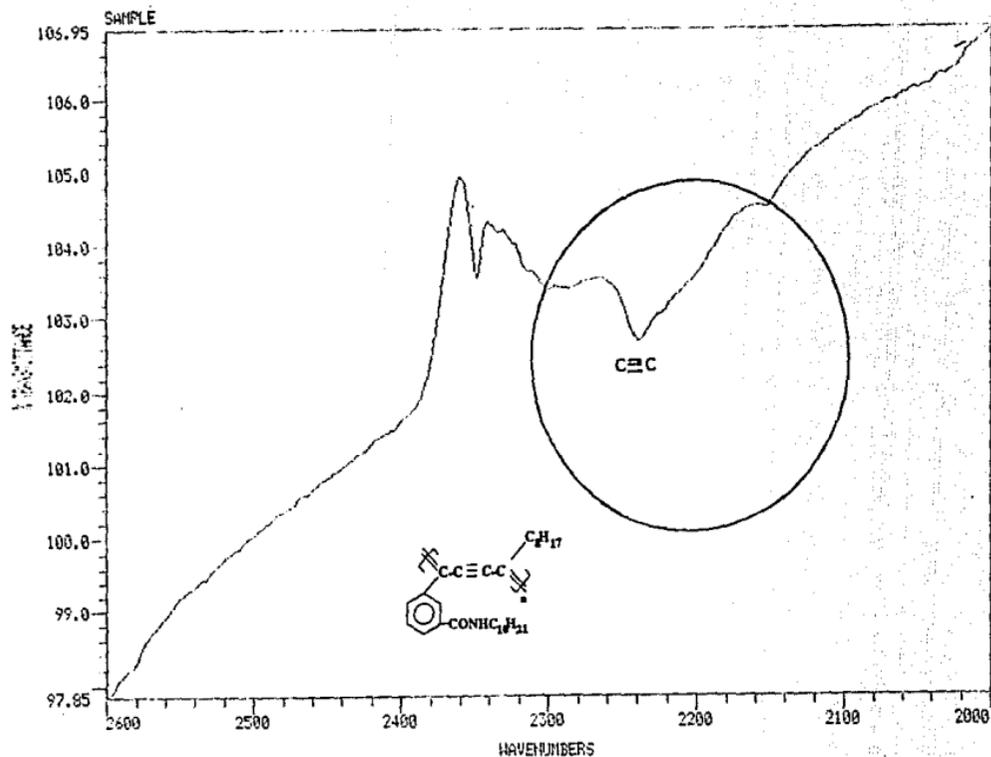
Nicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.2 IR con Microscopio Acoplado de la m-decidiindolizilbenzamidá
SIN IRRADIAR



Nicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.3 IR con Microscopio Acoplado de la m-decylindoldecylbenzamida
IRRADIADO con luz UV y con Temperatura ($T=70^{\circ}\text{C}$ y $t=50$ horas)



Hicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.4 IR con Microscopio Acoplado de la m-decidiinildecilbenzamida
IRRADIADO con luz UV y con Temperatura (T=70°C y t=50 horas)

SAMPLE

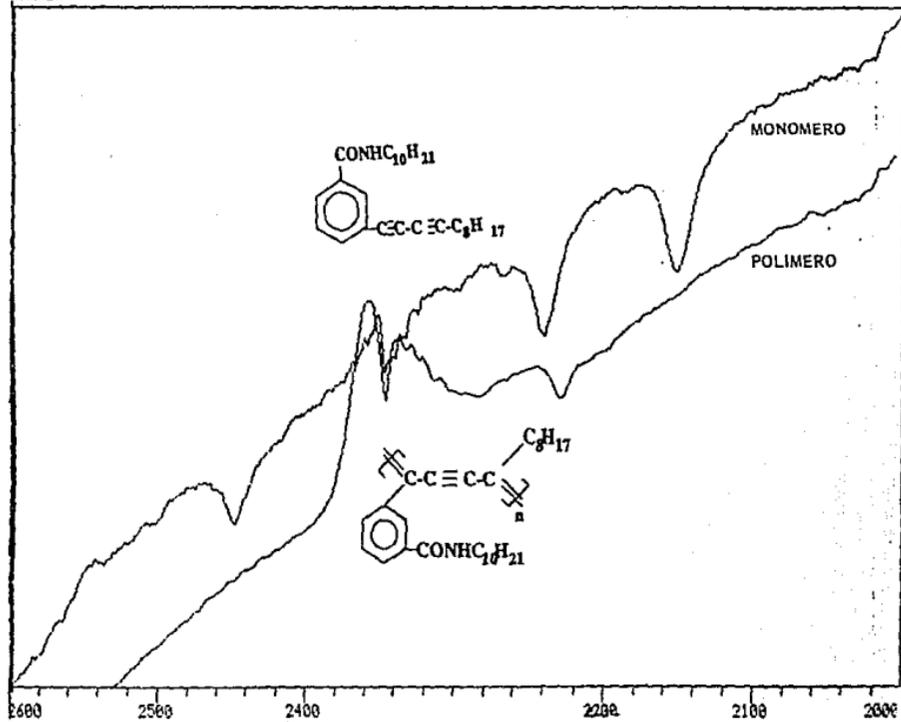
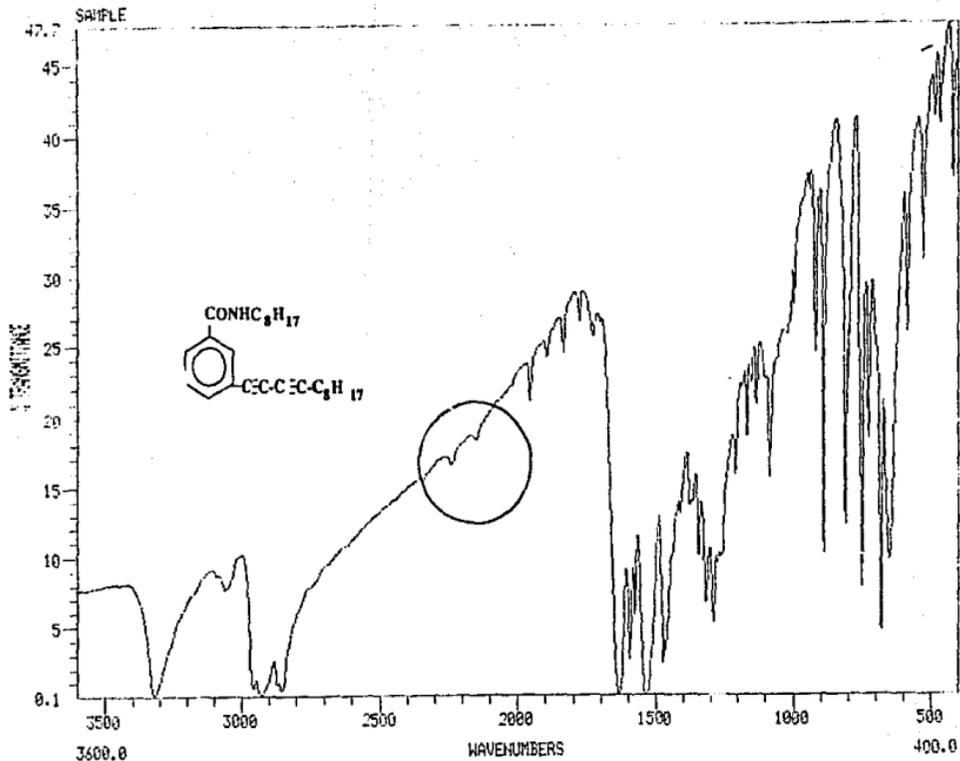
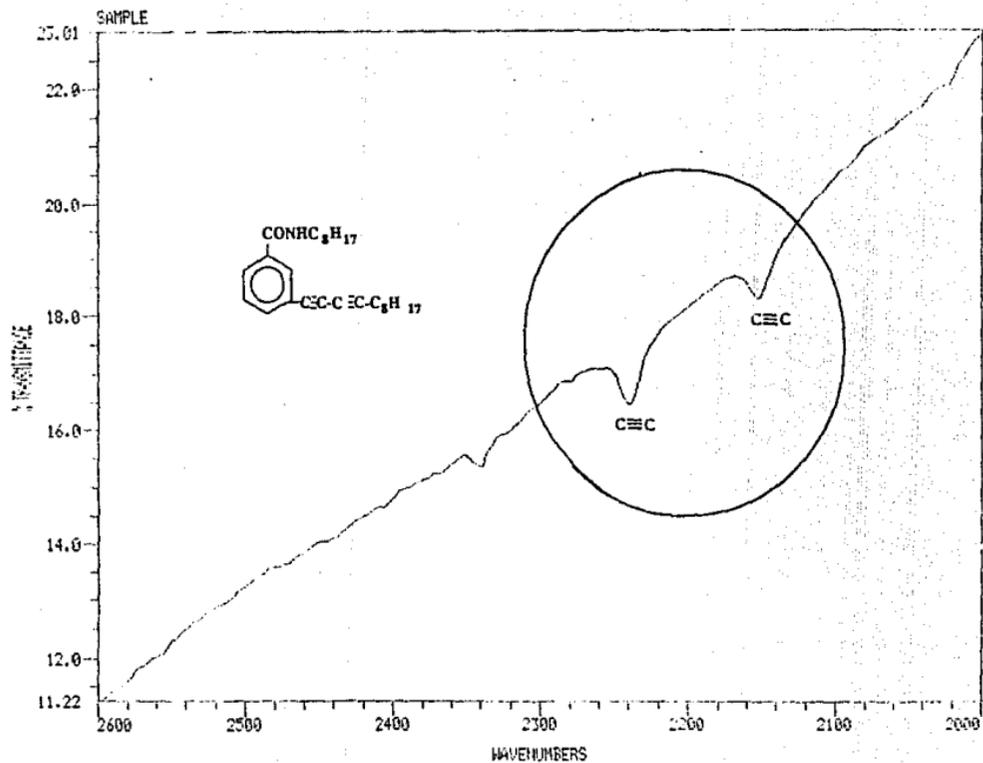


figura 5.3.5 Comparación entre el Monómero y el Polímero de la m-dodecildinil decilbenzamida (t=70°C y t=50horas)



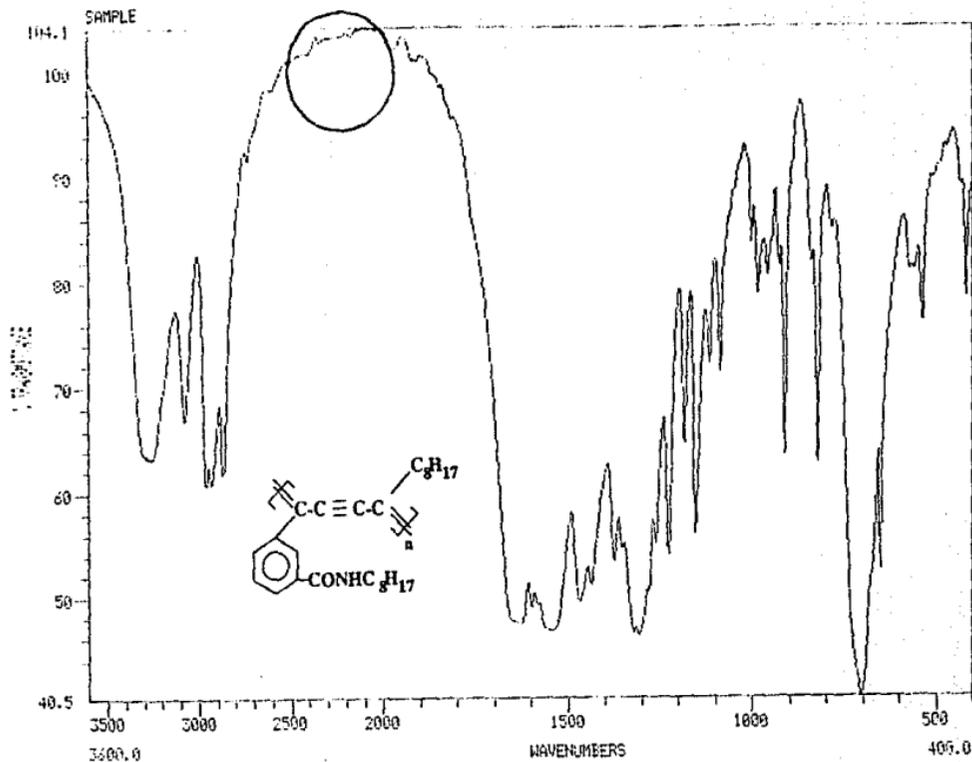
Hicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.6 IR con Microscopio Acoplado de la m-decidiiniloctilbenzamida
SIN IRRADIAR



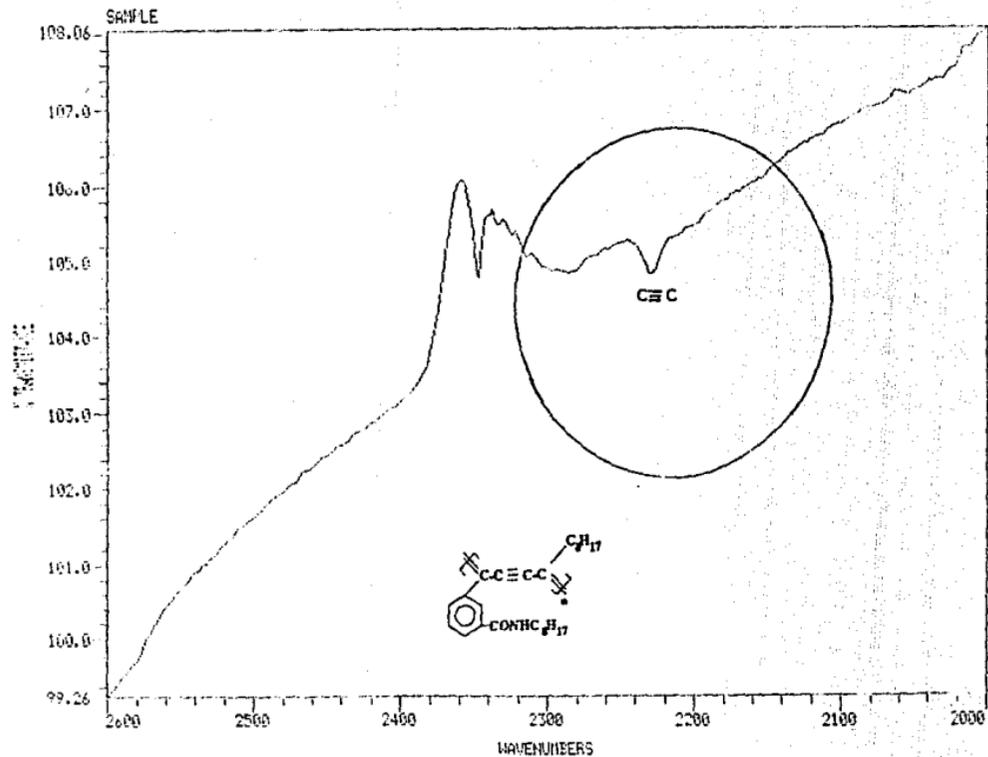
Nicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.7 IR con Microscopio Acoplado de la m-decildiniloilbenzamida
SIN IRRADIAR



Nicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.8 IR con Microscopio Acoplado de la m-deciliindolilbenzamida
IRRADIADO con luz UV y con Temperatura ($T=120^{\circ}C$ y $t=33$ horas)



Hicolet Instrument
Corporation.

figura 5.3.9 IR con Microscopio Acoplado de la m-decidiiniloctilbenzamida
IRRADIADO con luz UV y con Temperatura (T=120°C y t=33 h)

SAMPLE

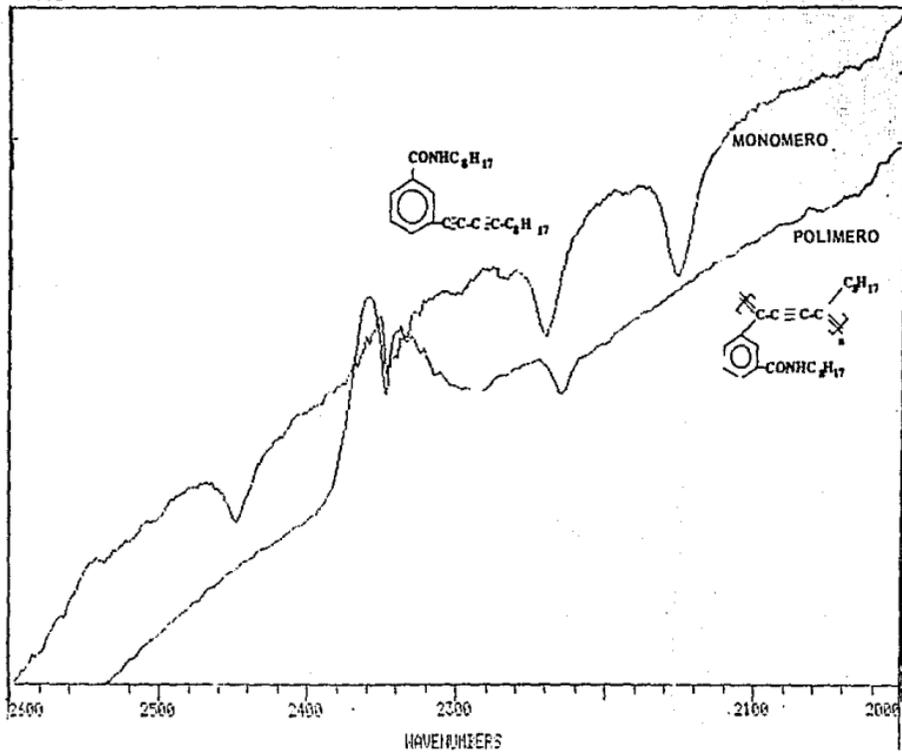
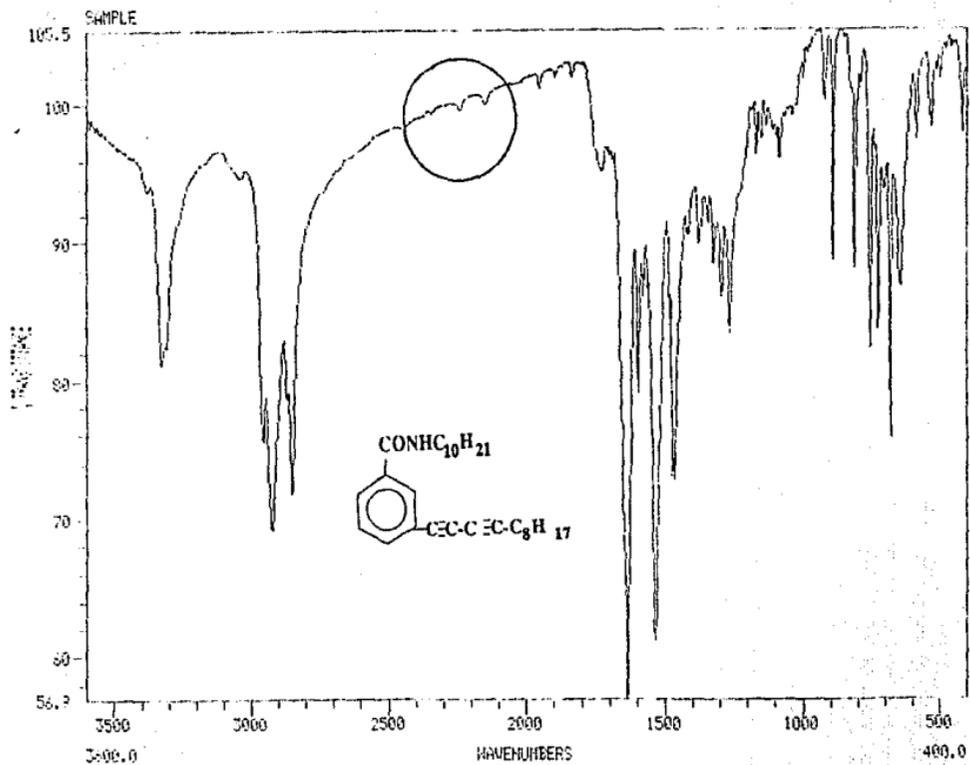
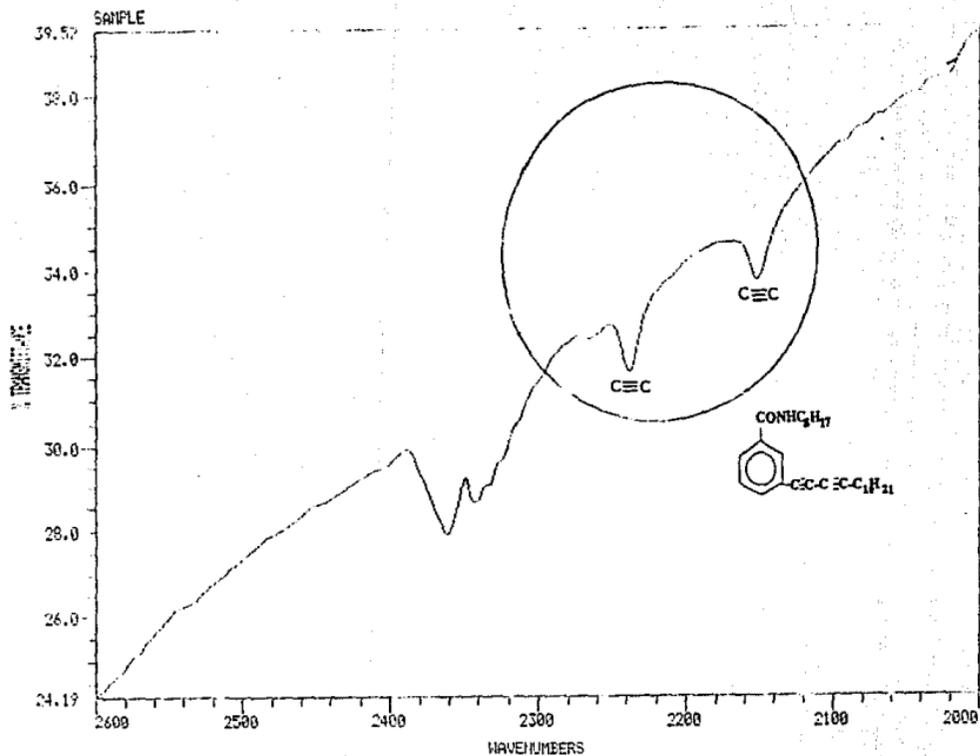


figura 5.3.10 Comparación entre el Monómero y el Polímero de la *m*-decilindol benzamida
(T=120°C y t=33 h)



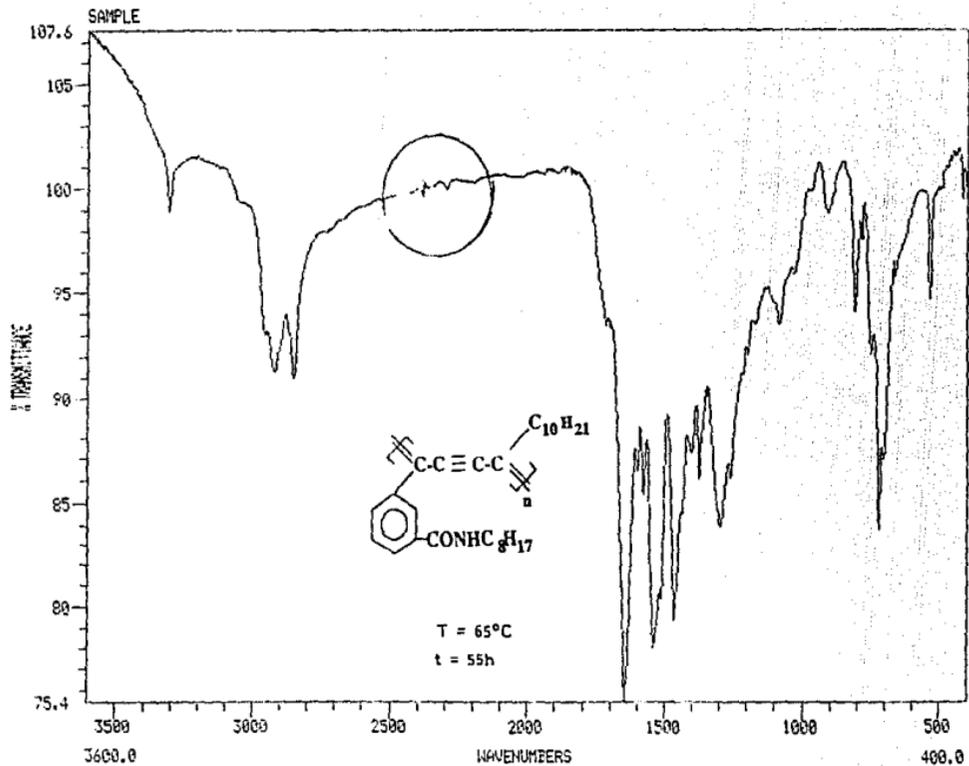
Biolett Instrument
 Corporation

figura 5.3.1 IR de la m-decidiindoldecilbenzamida
 SIN IRRADIAR



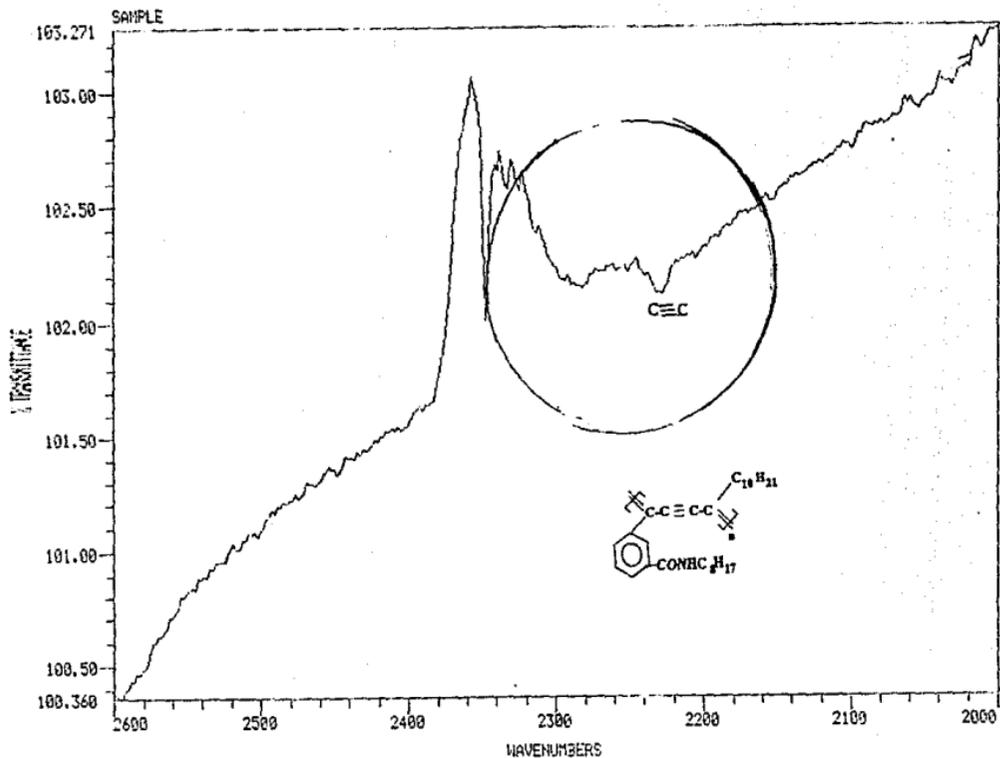
Nicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.12 IR con Microscopio Acoplado de la m-dodecildinil octilbenzamida
SIN IRRADIAR



Hicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.13 IR con Microscopio Acoplado de la *m*-dodecidiinil octilbenzamida
IRRADIADO con luz UV y con Temperatura ($T=65^\circ\text{C}$ y $t=55\text{ h}$)



Nicolet Instrument
Corporation

figura 5.3.14 IR con Microscopio Acoplado de la m-dodecildimil octilbenzamida
IRRADIADO con luz UV y con Temperatura (T=65°C y t=55 h)

TGA

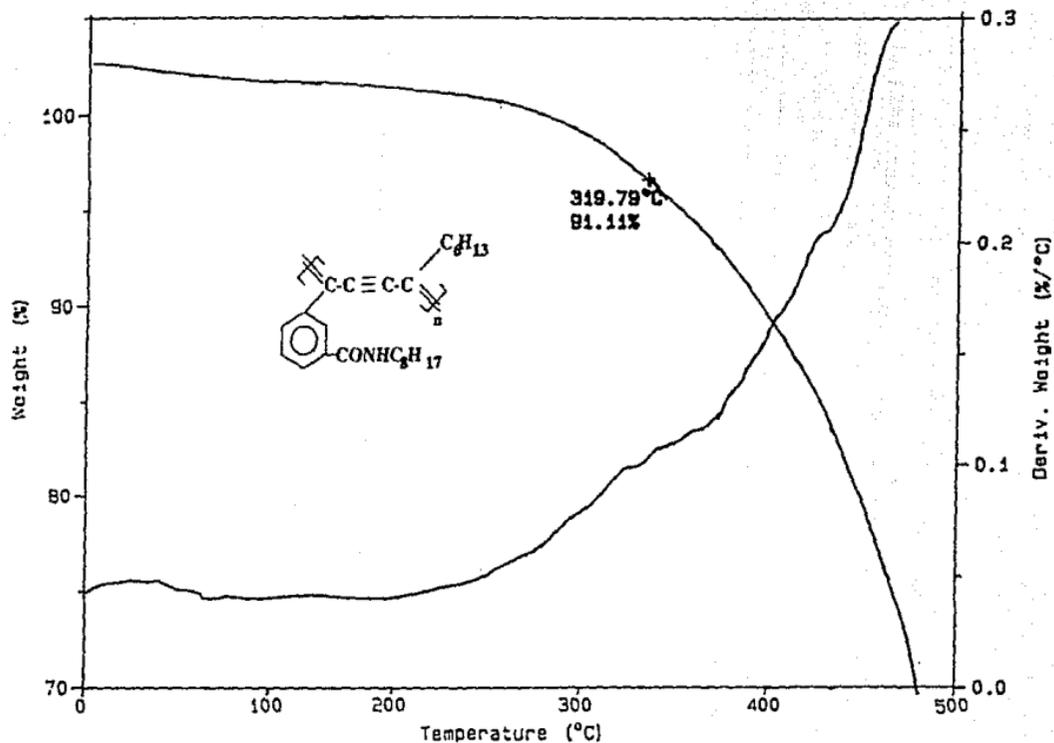


figura 5.3.16 TGA del polímero de la m-octadecil benzamida

TGA

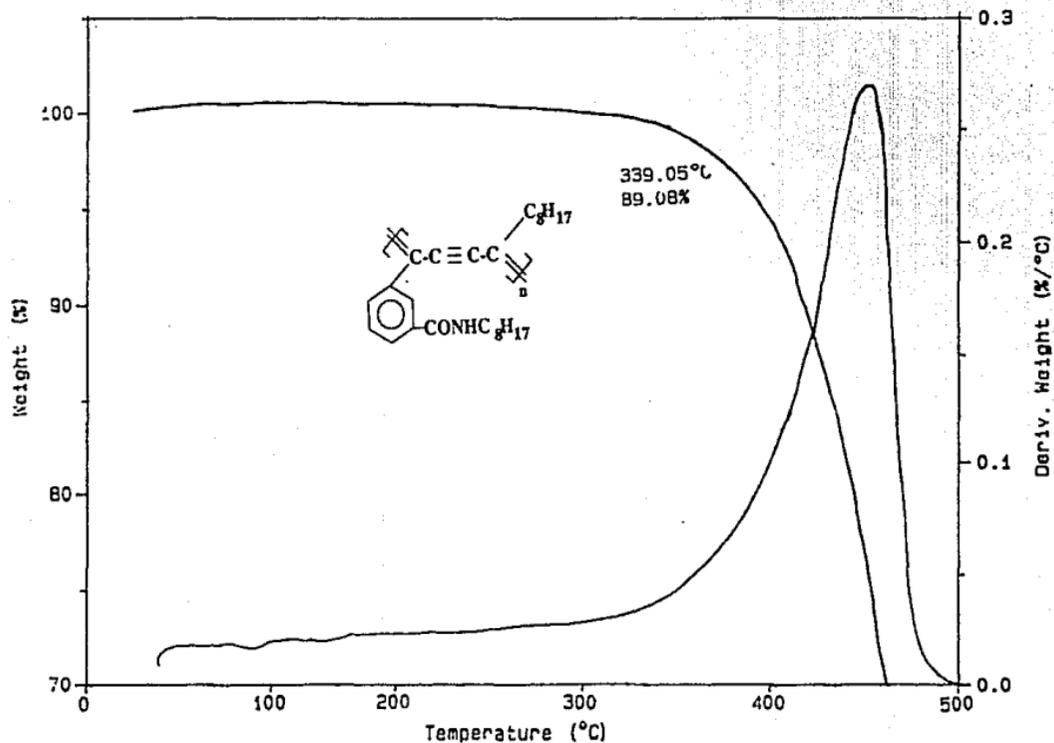


figura 5.3.17 TGA del polímero de la m-decidiilil octilbenzamida

TGA

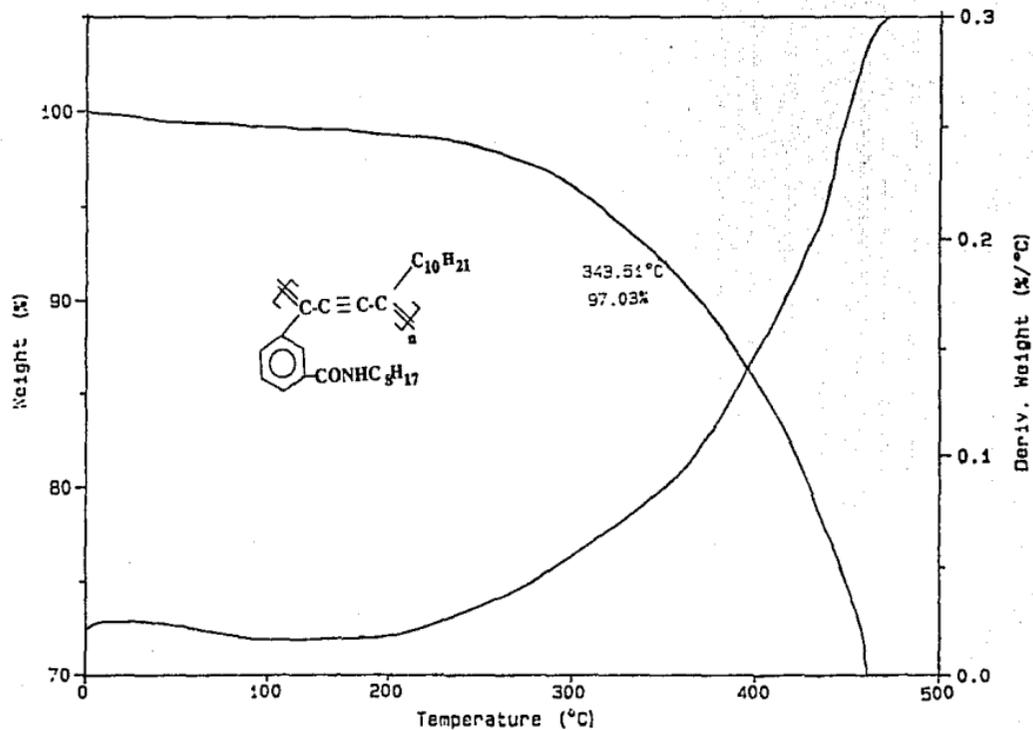


figura 5.3.18 TGA del polímero de la m-dodecidiin octilbenzamida

TGA

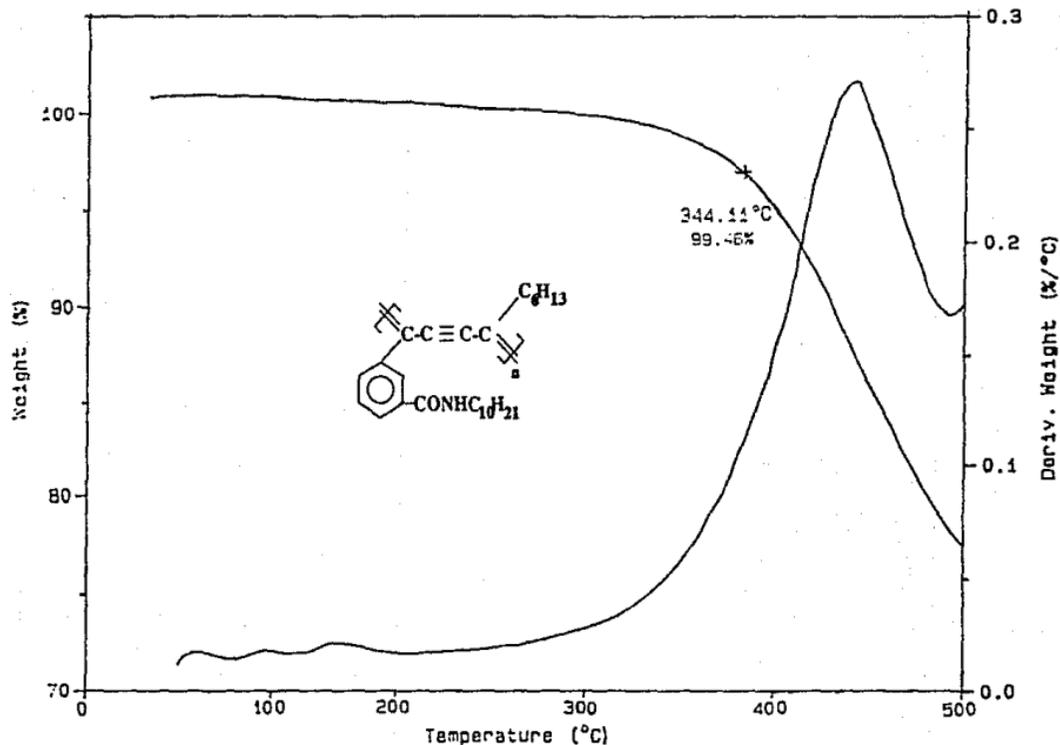


figura 5.3.19 TGA del polímero de la m-octidiin decilabenzamida

TGA

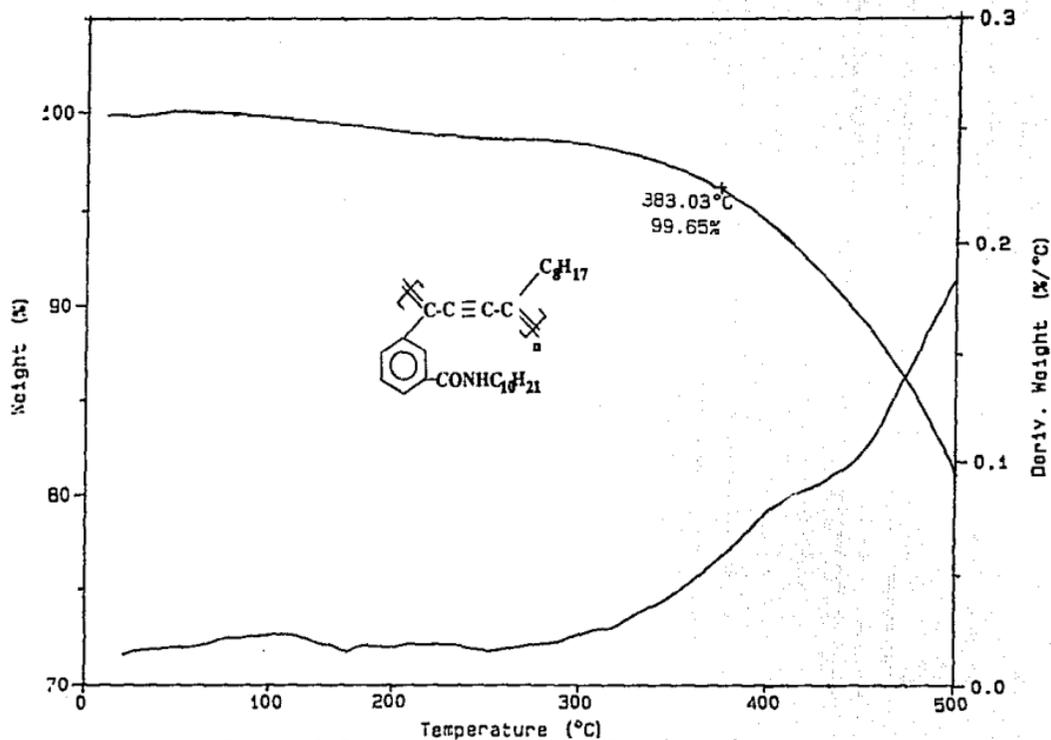


figura 5.3.20 TGA del polímero de la m-decidiin decilbanzamida

TGA

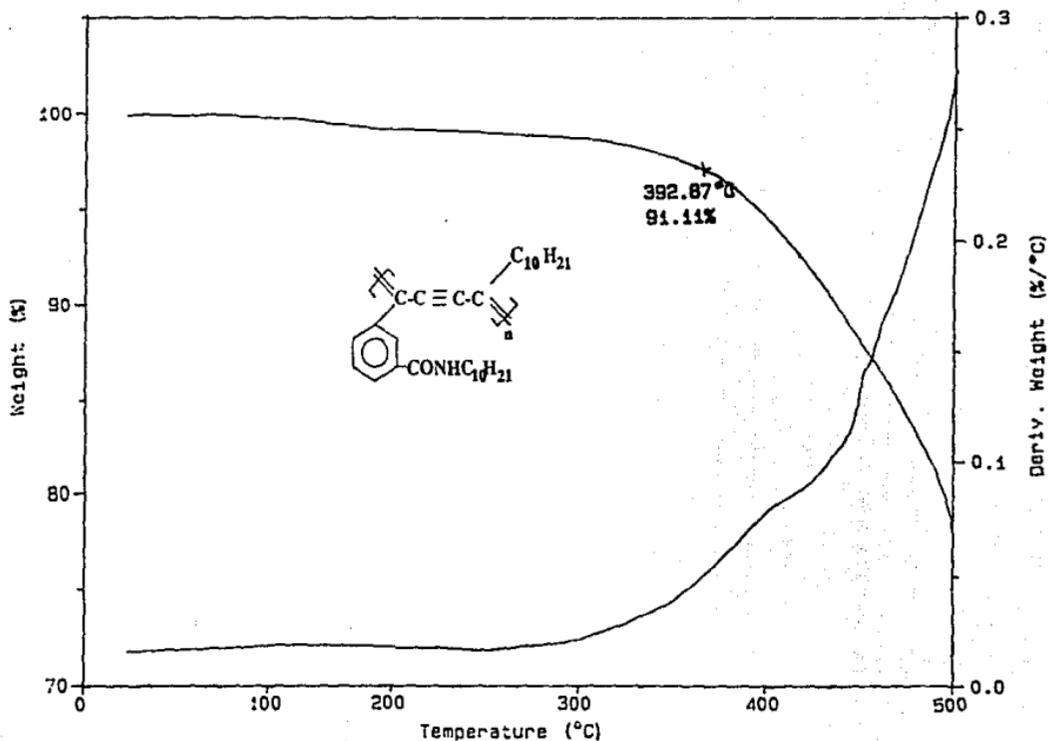


figura 5.3.21 TGA del polímero de la m-dodecildir decilbenzamida

DSC

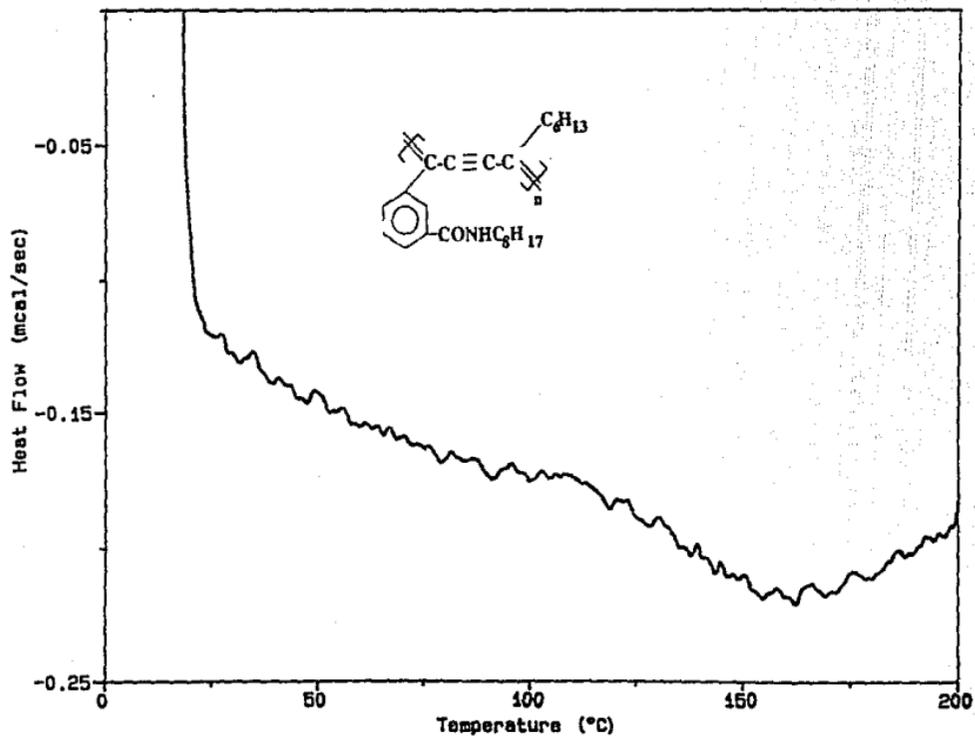


figura 5.3.22 DSC del polímero de la m-octidiin octilbenzandia

DSC

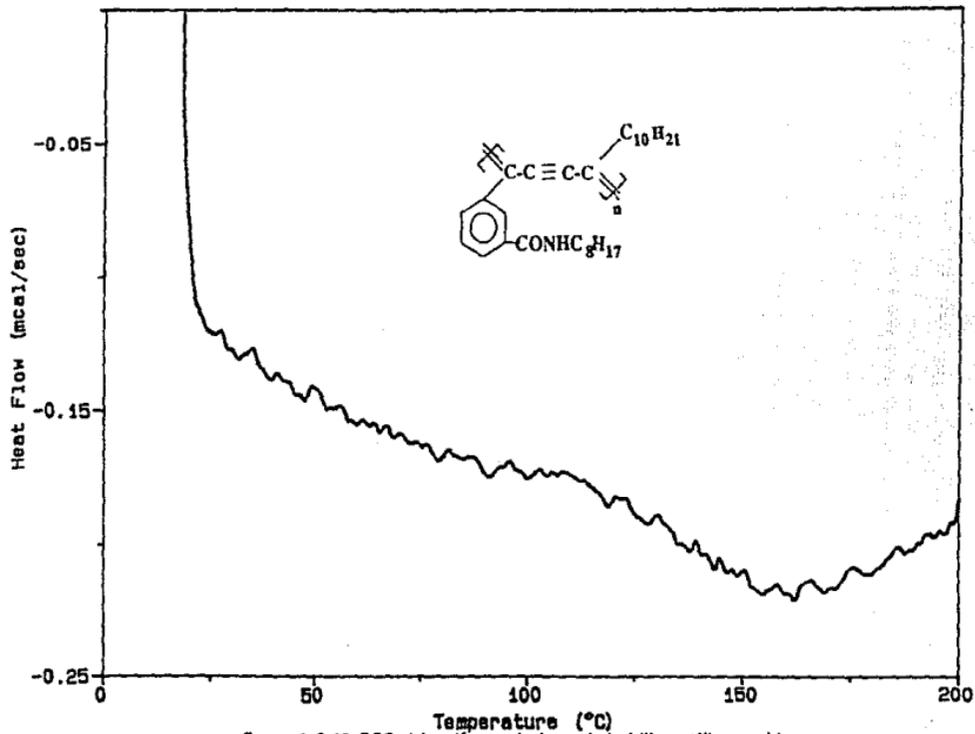


figura 5.3.23 DSC del polímero de la m-dodecidiin octilbenzamida

DSC

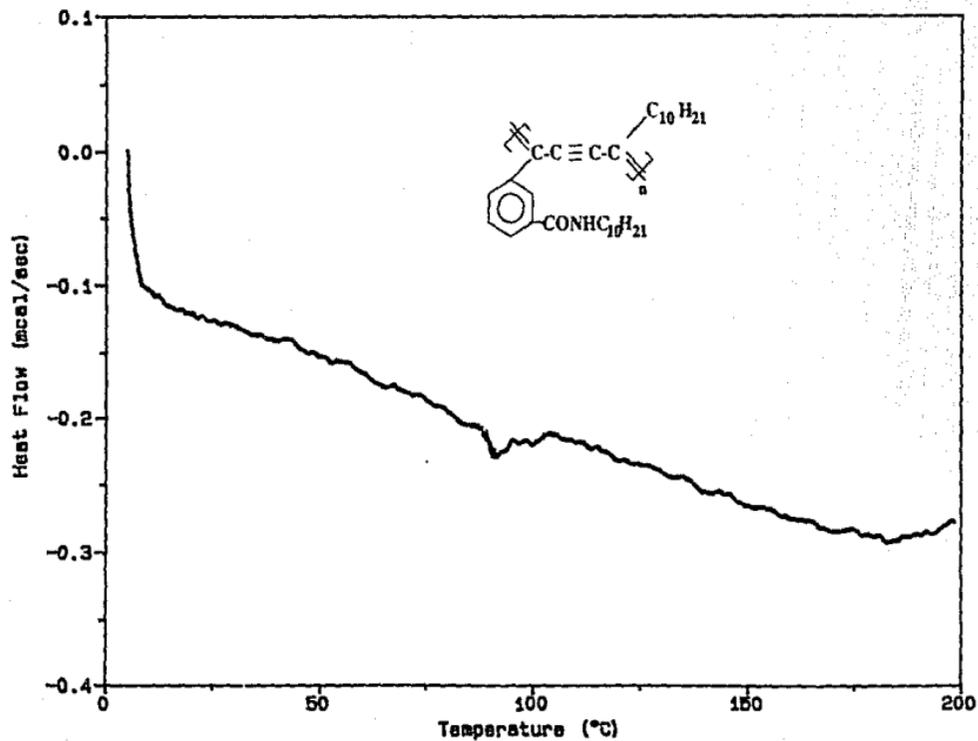


figura 5.3.24 DSC del polímero de la m-dodecidiiln decilbenzanida

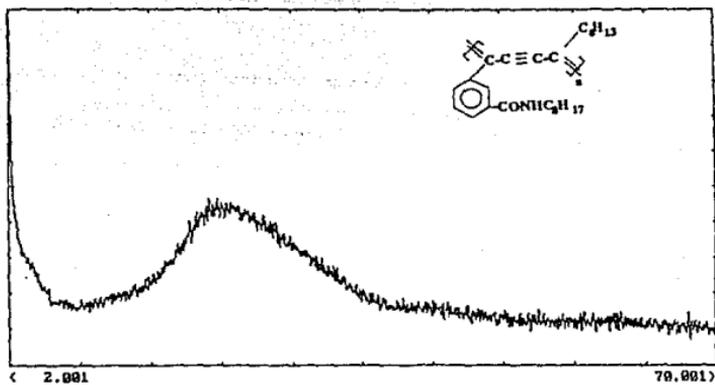


figura 5.3.25 RX del polímero de la m-octilidín octilbenzamida

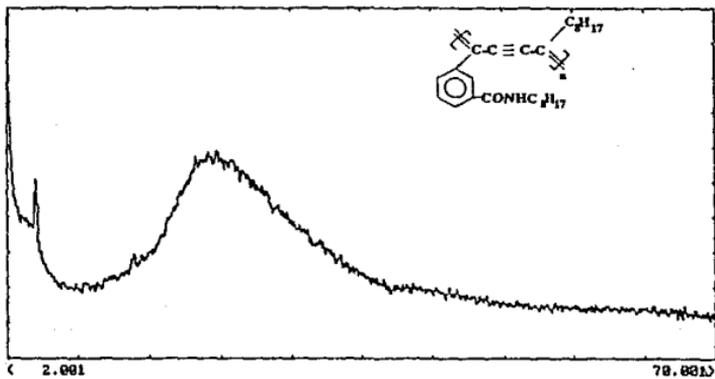


figura 5.3.26 RX del polímero de la m-decylidín octilbenzamida

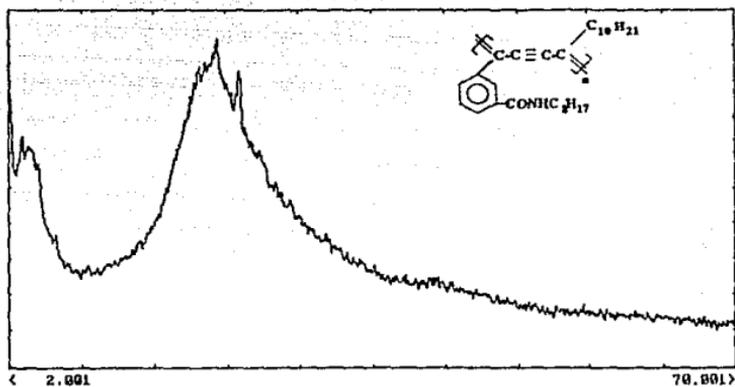


figura 5.3.27 RX del polímero de la m-dodeciloil octilbenzamida

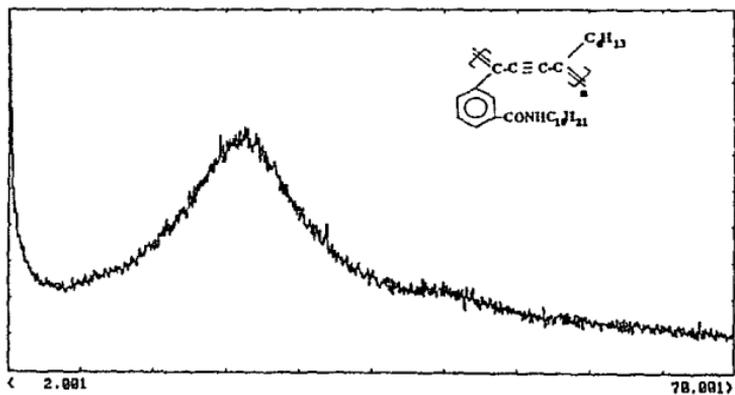


figura 5.3.28 RX del polímero de la m-octiloil decilamida

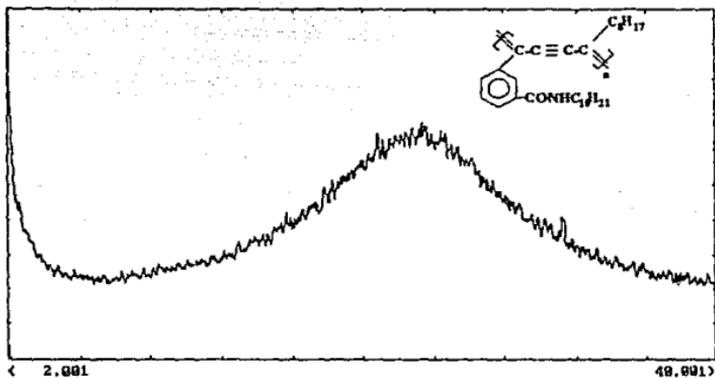


figura 5.3.29 RX del polímero de la *m*-decidiln decilbenzamida

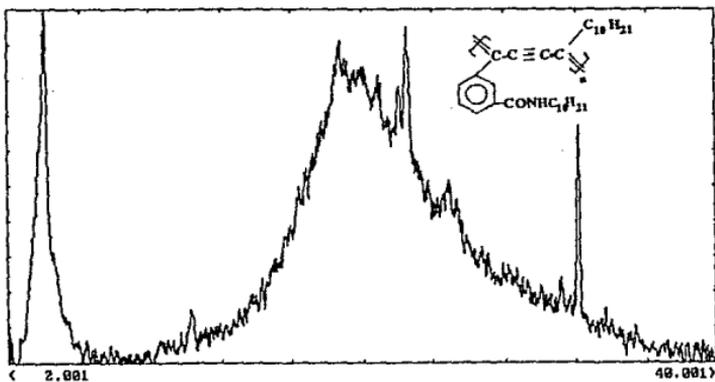


figura 5.3.30 RX del polímero de la *m*-dodecidiln decilbenzamida

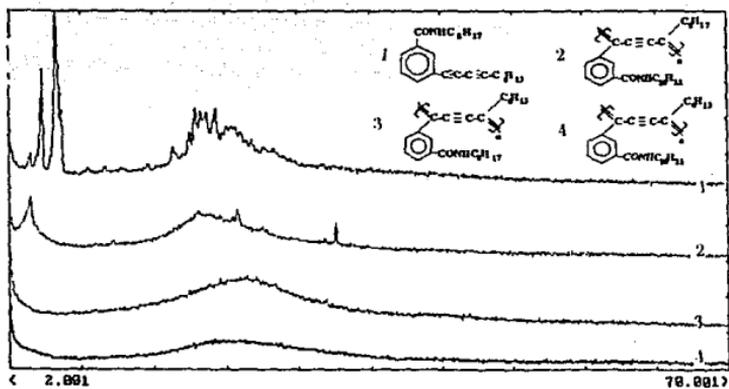


figura 5.3.31 Comparación de un monómero con tres polímeros

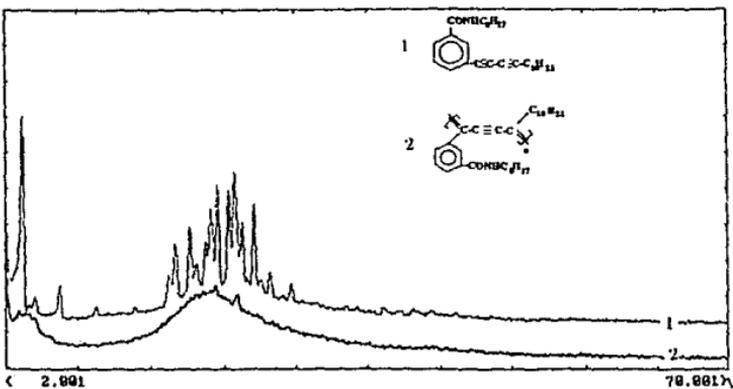


figura 5.3.32 Comparación entre el monómero de la *m*-dodecildilindolil benzamida con su polímero

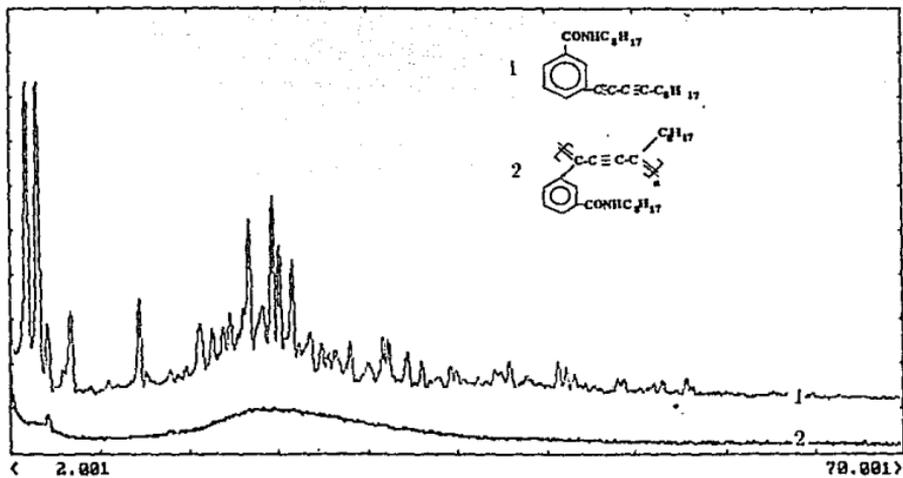


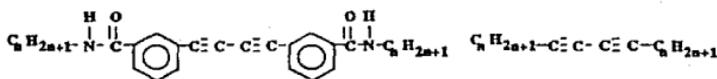
figura 5.3.33 Comparación entre el monómero
 y el polímero

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Los polidiacetilenos son materiales interesantes para aplicarse en diversos campos, entre ellos la optoelectrónica, debido a que tienen propiedades ópticas no lineales. Se sabe poco sobre la polimerización de diacetilenos en estado amorfo (fundido), mas comprobamos que es posible obtener polidiacetilenos amorfos en forma de placas o películas de la dimensión que se requiera para su aplicación.

Se encontró que estos diacetilenos son bastante insensibles a la luz, al contrario de sus homólogos, los cuales son altamente foto-sensibles



polimerizando por luz a temperatura ambiente.

Por medio de técnicas espectroscópicas, fue posible determinar las condiciones óptimas para obtener la formación de los polímeros deseados.

En general, se alcanzaron los objetivos propuestos para este trabajo de investigación.

1) Se logró sintetizar y caracterizar los monómeros de m-alcadiinilbenzamidás. El rendimiento de obtención de cada una varía del 88 al 93%.

Este buen rendimiento depende de la especificidad de la reacción de acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz.

La caracterización se hizo espectroscópica y térmicamente:

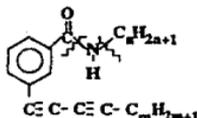
-Por FTIR se determinan las bandas características de los monómeros

cm ⁻¹	Vibración
3370-3300	N-H(secundaria)
>3000	C-H insaturado
<3000	C-H saturado
2260-2190	C≡C
2140-2100	C≡C
1640-1630	C=O(de amida)
1380	CH ₃ -
754, 678	Meta sustitución
725 -720	(CH ₂) _{n>4}

-La RMN ¹H nos ayuda a elucidar la estructura de las m-alcadiinil-benzamidas

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Triplete	1.10	3H	CH ₃ -CH ₂ -
Singulete	1.5	varía	-(CH ₂) _n (diacetileno)
Triplete	2.8	2H	-CH ₂ -C≡C-
Triplete	3.5	varía	-(CH ₂) _n (amida)
Triplete	4.4	2H	-CH ₂ -C=O
Singulete(ancho)	6.4	1H	-NH-
Grupo de señales	7.2-8.2	4H	Meta sustitución

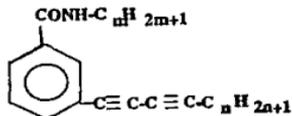
-La espectrometría de masas confirma la estructura de los monómeros, determinando el ión molecular, el cual es impar en todos los casos, indicando la presencia de nitrógeno, así como las principales fragmentaciones que sufren los monómeros, las cuales en todos los casos fueron:



Esta técnica además nos confirma la pureza de nuestros monómeros.

La información aportada por estas tres técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN ¹H y Espectrometría de masas), nos permite determinar y distinguir la estructura de cada monómero.

-Del análisis termogravimétrico se determinó que la temperatura de descomposición aumenta al aumentar la cadena de la amida y la cadena lateral del diacetileno. Por DSC se confirmó el punto de fusión, el cual disminuye al aumentar el tamaño de las cadenas.



m	n	Temperatura de descomposición (°C)	Punto de fusión (°C)
8	6	170	128
8	8	188	116
8	10	199	113
10	6	238	79
10	8	271	66
10	10	283	62

-Los difractogramas de rayos X de los monómeros presentaron máximos de difracción, lo cual nos confirma que son compuestos cristalinos.

-El microscopio de luz polarizada nos determina que no presentan propiedades de cristal líquido, debido a la formación de puentes de hidrógeno de la amida. Esto también queda confirmado por DSC, ya que no se observan mesofases.

2) De las técnicas espectroscópicas estudiadas, la que nos permitió seguir el proceso de polimerización fue la microespectroscopía FTIR, la

cual además de todas las ventajas que nos proporciona la espectroscopía FTIR nos da una mejor resolución espacial. además de permitirnos monitorear las bandas que se modifican al efectuarse las transformaciones químicas mientras se está llevando a cabo la polimerización.

Comparamos la fotopolimerización, la termopolimerización y la fotopolimerización térmica, siendo esta última la que nos permitió obtener los polímeros de las *m*-alcadiinilbenzamidias, ya que debido a la estructura de éstas, no se cumplen los requisitos de la polimerización topoquímica, y es necesario por ello polimerizar en estado amorfo (fundido), irradiando con luz UV.

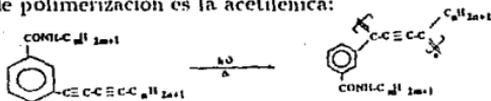
Mediante esta técnica determinamos las condiciones de polimerización para cada uno de los monómeros sintetizados,

Monómero	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	tiempo (horas)
Oct-Octi	135	30
Oct-Deci	120	33
Oct-Dode	115	47
Dec-Octi	85	53
Dec-Deci	70	50
Dec-Dodeci	65	55

ya que al ir polimerizando, el principal cambio observado es la modificación en las bandas correspondientes a los dos triples enlaces; los polímeros sólo presentan una ($\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$).

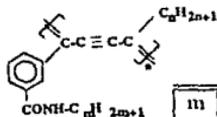
cm^{-1}	Vibración
3370-3300	N-H(secundaria)
>3000	C-H insaturado
<3000	C-H saturado
2250-2000	$\text{C}\equiv\text{C}$
1640-1630	$\text{C}=\text{O}$ (de amida)
1380	$\text{C}'\text{H}_3$
754, 678	Meta sustitución
725 -720	$(\text{CH}_2)_{n>4}$

Con lo anterior comprobamos que la estructura que predomina en la reacción de polimerización es la acetilénica:



De los estudios de los cambios de intensidad de las bandas de absorción de los dos triples enlaces de los monómeros y el cambio gradual a uno solo en los polímeros, pueden ser obtenidos el orden y la velocidad específica (k) de la reacción de polimerización. Con la capacidad de la espectroscopía FTIR, de efectuar barridos rápidos, los cambios químicos de una muestra en la celda de calentamiento, pueden ser monitoreados, previendo que los intervalos espectrales de la muestra son más cortos que los intervalos durante los cuales ocurre el cambio. Las curvas de conversión como función de la temperatura involucra la exactitud del proceso que puede ser generado de las absorciones de IR, para ello se emplea la ecuación 3.13, descrita en el capítulo 3. Sin embargo, ésto queda fuera de los objetivos previstos para el presente trabajo de tesis, por lo que queda como tema para ser desarrollado en un trabajo posterior.

3) Los polímeros presentan una temperatura de descomposición mayor que la de los monómeros y no presentan transiciones térmicas ni punto de fusión en el rango en el que fueron estudiados los monómeros (T.A. - 200°C).



m	n	Temperatura de descomposición (°C)
8	6	319
8	8	339
8	10	343
10	6	344
10	8	383
10	10	392

3) En los difractogramas correspondientes no se observan máximos de difracción, sino zonas amplias de dispersión, por lo que los polímeros presentan una estructura amorfa.

4) El peso molecular número promedio determinado por osmometría a 40°C tuvo un valor máximo de 146 800, para el monómero más polimerizado. Los pesos moleculares número promedio de los polímeros son altos, considerando la estructura de los monómeros, esto nos indica que hubo reticulación; esto lo comprobamos porque hay residuos insolubles. La reticulación se favorece por polimerizar en estado amorfo(fundido).

Las aplicaciones de la microespectroscopía FTIR están limitadas solamente por la imaginación del espectroscopista. Al obtener información sobre la estructura molecular, podemos determinar y controlar los factores que están involucrados en la polimerización en estado sólido de los monómeros sintetizados.

Bibliografía

- [1] Koenig, J.L. Spectroscopy of Polymers. ACS Professional Reference Book (1992)
- [2] Pastor, J.M. Application of Infrared and Raman Microspectroscopy to the study of Polymeric Materials. Makromol. Chem., Macromol. Symp. 52. 57-73 (1991)
- [3] Advances in Polymer Science. polydiacetylenes. (ed. Cantow, H.J.) Springer-Verlag (1984)
- [4] Wegner, G. Pure App. Chem. 49, 443, (1977)
- [5] Kobelt, D. and Panlus, E.F. Act. Crist. 330 (1974)
- [6] Hadicke, E. Mez, H.C., Krauch, C.H., Wegner, G. and Kaiser, J. Angew. Chem. 83. 253 (1971)
- [7] Polydiacetylenes *cd Bloor, D and Chance. R. R.*) Martinus Nijhoff Publishers (1985).
- [8] Wilson, J.E. Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics, Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1974).
- [9] Chapiro, A Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics. Marcel Dekker, Inc. N.Y. (1974).
- [10] Eckhardt, H., Prusdik, T. and Chance, R.R. Macromolecules. 16. 732. (1962).
- [11] Wegner, G. Polymerization von derivatives des 2,4-hexadiin-1,6-diols im kristallinen zustand. Z. Naturforsch. 24b. 824 (1969)

- [12] Wegner, G. Polymerization of Bis-(p-toluene sulfonate) of 2,4-Hexadiol-1,6-diol. *Makromol. Chem.* **145**, 85 (1971)
- [13] Morrison, R. y Boyd, R. *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano (1985)
- [14] Lonchner, K., Reimer, B. and Basler, H.: *Chem. Phys. Lett.* **41**, 388, (1976).
- [15] Bloor, D. and Preston, R.H.: *Phys. Stat. Sol. (a)* **37**, 427, (1976)
- [16] Reimer, B. and Basler, H.: *Chem. Phys. Lett.* **43**, 81 (1976)
- [17] Wilson, E.G.: *J. Phys. C8*, 727, (1980); **13**, 2885, (1980)
- [18] Siddiqui, A.S.: *J. Phys. C13*, 2147, (1980)
- [19] Kobelt, D. and Paulus, E.F.: *Acta Crystallogr. B.* **30**, 232, (1974)
- [20] Enkelmann, V. and Wegner, G. *Makromol. Chem.* **178**, 635, (1977)
- [21] Enkelmann, V.: *Acta Cryst.* **B33**, 2842, (1977)
- [22] Enkelmann, V. and Wegner, G.: *Angew. Chem.* **89**, 432, (1977)
- [23] Enkelmann, V., Leyrer, R.J. and Wegner, G.: *Makromol. Chem.* **180**, 1787. (1979)
- [24] Bloor, D.: *Europhys. News*, **8**, 1, (1977)
- [25] Bloor, D., Preston, F.H. and Ando, J.: *Chem. Phys. Lett.* **38**, 33, (1976)
- [26] Reimer, B., Basler, H., Hesse, J. and Weiser, G.: *Phys. Stat. Sol. (b)* **73**, 709, (1976)
- [27] Bloor, D., Ando, D.J., Preston, F. and Badhelder, D.N.: in *Structural studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods*. (ed. by K.J. Ivin). Wiley (1976)
- [28] Bloor, D. and Preston F.H.: *Phys. Stat. Sol. (a)* **39**, 607, (1977)

- [29] . Stevens, M.P. *Polymer Chemistry. An introduction.* Oxford University Press (1990)
- [30] Mol, G.J., Gritter, R.J. and Adams, G.E. in *Applications of Polymer Spectroscopy* (E.G. Brame, Jr. ed.), Academic Press, New York, (1978)
- [31] Brame, E.G. and Grasselli, J.G. (eds.) *Infrared and Raman Spectroscopy, part C* Dekker, N.Y., (1977)
- [32] Koenig, J.L., *Adv. Polym. Sci.* 54, 87 (1987)
- [33] Bassie, B. in *Developments in Polymer Characterization* (J.V. Dawkins, ed) Vol. 4, Applied Science, London, (1983) Chap. 1
- [34] D'Eposito, L and Koenig J.L. in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 1* Academic Press, New York (1978) Chap. 2
- [35] Ishida, H. (ed) *Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*, Plenum Press, N.Y. (1987)
- [36] Klopfer, W. *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer-Verlag, N.Y. (1984)
- [37] Hummel, D.O. *Infrared Spectra of Polymers*, Wiley-Interscience, N.Y. (1966)
- [38] Zbinden, R. *Infrared Spectroscopy of High Polymers*. Academic Press, N. Y. (1967)
- [39] Ivin, K.J. (ed) *Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods*, Wiley-Interscience, N.Y. (1976)
- [40] Henniker, J.C. *Infrared Spectrometry of Industrial Polymers*; Academic: New York, (1967)
- [41] Hummel, D.O., Scholl, F. *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives: An atlas*, Verlag Chemie: Weinheim (1978)
- [42] Antoon, M.K., Koenig, J.L. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 19, 549, (1981)

- [43] Antoon, M.K., Koenig, J.L. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* 19, 549, (1981)
- [44] O'Reilly, J.M., Mosher, R.A. *Macromolecules* 14, 602, (1981)
- [45] Shipman, J.J., Folt, V.L., Krimm, S. *Spectrochim. Acta*, 18, 1603, (1962)
- [46] Compton, D.A., Maddams, W.T. *Appl. Spectrosc.* 40, 239, (1986)
- [47] Tadokoro, H. *Structure of Crystalline Polymers*, Wiley-Interscience. New York, (1979)
- [48] Flory, P.J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley-Interscience. New York, (1979)
- [49] Koenig, J.L. *Appl. Spectrosc. Rev.* 4,233, (1971)
- [50] Zappo, M.D., Zerbi, G. *Polymer Symp.* 71, 121 (1984)
- [51] Lin, S. B., Koenig, J.L. *J. Polym. Sci. Polym Symp.* 71, 121, (1984)
- [52] Lin, S.B., Koenig, J.L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2 2365 (1983)
- [53] Painter, P.C., Watzek, M., Koenig, J.L. *Polymer*, 18, 1169 (1977)
- [54] Koenig, J.L. *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, Wiley, New York, p.63 (1982)
- [55] Koenig, J.L., Tovar, M.J.M. *Appl. Spectrosc.* 35, 543, (1981)
- [56] Brame, E.G. and Grasselli, J.G. (eds) *Infrared and Raman Spectroscopy*, part C. Dekker, Y.Y. (1977)
- [57] Ivin, K.J. (ed) *Structrural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods*, Wiley-Interscience. N.Y. (1976)
- [58] Bark, L.S. and Allen, N.S. (eds) *Analysis of Polymer Systems*. Applied Science. London. (1982)

- [59] McBrierty, V.C. and Douglass, D.C., *Macromol. Rev.* 16, 291 (1981)
- [60] Randall, J.C. *Polymer Sequence Determination -Carbon-13 Method*, Academic Press, N.Y. (1977)
- [61] Voelkel, R. *Angew.Chem.Intr. Ed. English*, 27, 1468, (1988)
- [62] Slonim, I.Y. and Lyubimov, A.N. *The NMR of Polymers* Plenum Press, N.Y.(1970)
- [63] Davis, R. and Frearson, M. *Mass Spectrometry. Analytical Chemistry by Open Learning*. John Wiley. London (1987)
- [64] Tryon, M. and Horowitz, E. in *Analytic Chemistry of Polymers* (G.M.Kline,ed)Wiley-Interscience,N.Y.,part 2, (1962), Chap.7
- [65] Rabek, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. Wiley-Interscience, N.Y. (1980) Chap. 7
- [66] Turi, E.A. (ed) *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, N.Y. (1981)
- [67] Wendlandt, W.W. and Collins, L.W. *Thermal Analysis* Wiley-Interscience, N.Y. (1977)
- [68] Rabek, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, N.Y. (1980) Chap. 34
- [69] Mackenzie, R.C. *Differential Thermal Analysis Vols 1 and 2*, Academic Press, N.Y. (1970-72)
- [70] Wendlandt, W.W. *Thermal Methods of Analysis* 2nd. ed. Wiley-Interscience, N.Y. (1974) Chap. 5
- [71] Ke, B. (ed) *Newer Methods of Polymer Characterization*. Wiley-Interscience, N.Y. (1974)
- [72] Keatch, C.J. *An introduction to Thermogravimetry*. Heyden, London, (1969)

- [73] Perrin, D. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press, Inc London, (1990)
- [74] Fisher, H.O.L. and Bauer, E. Helvetic Chim. Acta 18 516 (1955)
- [75] Wallace, J.S. and F.E. Arnold. A convenient synthesis of bis-phenol based acetylene terminated resins. Poly Preprints, 25 [1] 106-7 (1984)
- [76] Masuda, T. et al. Synthesis and properties of Poly [3-(trimethylsilyl)-1-alkynes]. Macromolecules [20] 1 1467-72 (1987)
- [77] Takahashi, S. et al. A convenient synthesis of ethynylarenes and diethynylarenes, Synthesis, 627-30 (1980)
- [78] Negishi, E.I. Palladium-catalyzed acetylene synthesis. ACS/JCS 24 [1] 226-32 (1979)
- [79] Chodkiewicz, W. Ann. Chim 2 819-21 (1957)