

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

=====

FACULTAD DE QUÍMICA

03571
41

**“SINTESIS Y MODIFICACIÓN DE PELÍCULAS DE
POLI-P-XILILENO POR EL MÉTODO DE DEPOSICIÓN
QUÍMICA DE VAPORES”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:
DÍAZ FERNÁNDEZ | FLOR MARLENE**

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

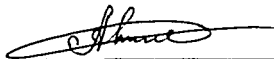
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado:


Presidente
Vocal
Secretario
1er Suplente
2º Suplente

Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Prof. Enrique Saldivar Guerra
Prof. Larissa Alexandrova
Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras
Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM



Asesor: Larissa Alexandrova Zurubina



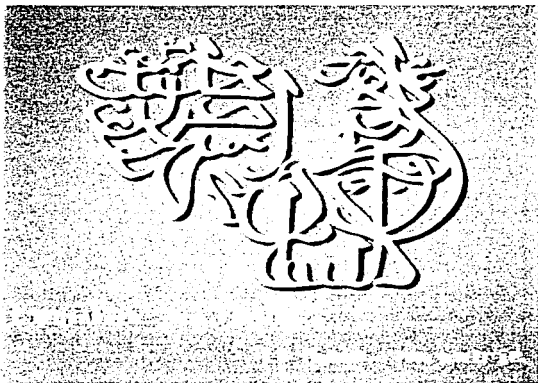
Sustentante: Flor Marlene Díaz Fernández

AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Larissa Alexandrova por compartir conmigo sus valiosos conocimientos y tiempo.

A todos los que han contribuido a mi formación humana y académica .

SPECIAL DEDICACE



*À VOUS MADAME (Alma)
À VOUS MONSIEUR,*

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

إِنَّا خَلَقْنَاكُمْ مِنْ ذَكَرٍ وَأُنْثَىٰ

He aquí os hemos creado hombre y mujer. S'URA 49.13

TESIS CCN
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE GENERAL.

Índice General.....	i
Lista de Tablas.....	iii
Lista de Figuras.....	iv
Simbología.....	vi
Introducción.....	1
Hipótesis.....	4
Objetivos.....	6
Capítulo I	
Antecedentes.....	8
1.1 Síntesis del poli-p-xilileno.....	9
1.2 Producción de poli-p-xilileno.....	13
1.2.1 Obtención del di-p-xilileno.....	15
1.2.2 Características del p-xilileno.....	16
1.3 Deposición Química de Vapores(CVD).....	17
1.4 Mecanismo de polimerización.....	20
1.5 Cinética de polimerización.....	22
1.6 Cristalización y polimerización de los parilenos.....	23
1.6.1 Estructura y morfología de los poli-p-xilileno.....	24
1.7 Copolímeros de PPX's.....	24
1.8 Materiales nanocompuestos del PPX.....	27
1.9 Colorantes.....	28
1.9.1 Colorantes comunes en polímeros.....	28
1.9.2 Tintes y pigmentos: compuestos.....	28
1.9.3 Inconvenientes de los métodos de coloración tradicionales.....	29
1.10 Polímeros intrínsecamente luminiscentes.....	29
1.10.1 Aplicaciones de materiales luminiscentes.....	30
1.10.2 Estructuras heterocíclicas fusionadas.....	30
1.11 Síntesis de la Maleiperinona.....	31
1.12 Copolímeros de la Maleiperinona.....	31

Capítulo II

Desarrollo Experimental.....	33
2.1 Sistema de polimerización.....	34
2.2 Materiales.....	35
2.2.1 di-p-xilileno.....	36
2.2.2 Maleiperinona.....	36
2.2.3 Magnesio.....	37
2.3 Síntesis.....	38
2.3.1 Síntesis del poli-p-xilileno.....	38
2.3.2 Síntesis del copolímero.....	39
2.3.3 Síntesis de materiales compuestos.....	39
2.4 Caracterización.....	40

Capítulo III

3. Resultados y Discusión.....	41
3.1 Resultados con Meiperinona.....	42
3.2 Resultados con Magnesio.....	58

Capítulo IV

Conclusiones.....	65
Referencias.....	68

LISTA DE TABLAS.

	Pág.
1. Tabla 1. Temperatura de deposición para diferentes monómeros.	11
2. Tabla 2 Propiedades Eléctricas de los principales parilenos.	13
3. Tabla 3 Propiedades mecánicas de los principales parilenos.	14
4. Tabla 4 Disolventes para distintos PPX's.	15
5. Tabla 5 Propiedades generales del di-p-xilifeno.	36
6. Tabla 6 Propiedades generales de la Maleiperinona.	37
7. Tabla 7 Propiedades generales del Magnesio.	37
8. Tabla 8 Señales del compuesto PPX-Maleiperinona en IR.	45

LISTA DE FIGURAS.

- 1.1 Polimerización por método Gorham.
- 1.2 Ruptura de un solo enlace en el dímero.
- 1.3 Generación de dos distintos PX's y sus respectivos polímeros a partir de un dímero asimétricamente sustituido.
- 1.4 Síntesis de Wurtz.
- 1.5 Otras rutas de síntesis de PPX y sus derivados clorados.
- 1.6 Obtención del di-p-xilileno.
- 1.7 Estructura química del PX en estado basal y excitado.
- 1.8 Espectro de FT-IR del p-xilileno.
- 1.9 Principales etapas en el proceso de CVD.
- 1.10 Gráfica de Arrhenius del Logaritmo natural de la velocidad de reacción vs. el inverso de la Temperatura.
- 1.11 Esquema de polimerización del p-xilileno.
- 1.12 Gráfica del crecimiento del recubrimiento vs. Temperatura del sustrato.
- 1.13 Copolímeros de PPX's.
- 1.14 Espectro de UV-Vis de poli-p-xilileno contenido plata.
- 1.15 Síntesis de maleiperinona.
- 1.16 Copolímero de maleiperinona-estireno.
- 1.17 Espectro de IR de maleiperinona-estireno.
- 2.1 Sistema de Deposición del p-xilileno.
- 2.2 Esquema del reactor de síntesis.
- 2.3 Di-p-xilileno.
- 2.4 Maleiperinona.
- 2.5 Síntesis del PPX.
- 2.6 Reacción de copolimerización de PPX-Maleiperinona.
- 3.1 Películas PPX-Maleiperinona, la primera en soporte de cuarzo y la segunda sin soporte.
- 3.2 Espectro de IR de PPX-Maleiperinona.
- 3.3 Espectro de UV-Vis de PPX-Maleiperinona.
- 3.4 Espectro de IR de PPX-Maleiperinona después de extracción.
- 3.5 Espectro de UV- Vis de PPX- Maleiperinona después de extracción.
- 3.6 Películas PPX-Maleiperinona después de extracción, la primera en soporte de cuarzo y la segunda sin soporte en marco de aluminio.
- 3.7 Espectro de IR Comparativo de PPX-Maleiperinona antes y después de Extracción.
- 3.8 Espectro de UV-Vis Comparativo de PPX-Maleiperinona antes y después de extracción.
- 3.9 Maliperinona antes y después de copolimerizar.
- 3.10 Fotografías de PPX-Maleiperinona en SEM antes y después de extracción, respectivamente.
- 3.11 Espectro de Excitación de PPX-Maleiperinona antes de Extracción.
- 3.12 Espectro de Emisión de PPX-Maleiperinona después de Extracción.
- 3.13 Espectro de IR de PPX-Mg.
- 3.14 Espectro de IR comparativo PPX-Mg / PPX.
- 3.15 Espectro de UV- Vis de PPX-Mg.

3.16 Espectro de UV-Vis de PPX-Mg después de 48 horas de almacenamiento.

3.17 Espectro de IR de PPX-Mg después de 48 horas de almacenamiento.

SIMBOLOGÍA.

FTIR	Espectrofotometría de infrarrojo
UV-Vis	Espectrofotometría de ultravioleta
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
CVD	Deposición Química de Vapores.
ϵ	Coefficiente de extinción
A	Absorbancia
l	Espesor de la celda
C	Concentración
PX	p-xilileno
DPX	di-p-xilileno
PPX	poli-p-xilileno
Mg	Magnesio
Parileno N	Poli-p-xilileno
Parileno C	poli-cloro-p-xilileno
Parileno D	poli-dicloro-p-xilileno
THF	Tetrahidrofurano
nm	nanómetros
μm	micrómetros
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia de onda

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Hoy día, se vive la era de los polímeros. Plásticos, fibras, elastómeros, recubrimientos, adhesivos, caucho(goma), proteínas, celulosa, estos son términos comunes en el vocabulario moderno, y todo una parte del fascinante mundo de la química de los polímeros. Los polímeros abundan prácticamente en cada producto que se encuentra, ropa y lentes de contacto, en cepillos de dientes y dientes postizos, en los monitores se utilizan materiales líquidos cristalinos que mejoran los ángulos de visión y permiten que sean más grandes y más planos. Los productos y procesos modernos ponen una mayor demanda en materiales en términos de su durabilidad, funcionalidad, desempeño y propiedades mecánicas. Los polímeros están presentes en el hogar y en los lugares de trabajo dentro de productos y como precursores de materiales en distintos procesos.

Debido al rápido desarrollo en la micromecánica, microeléctrica y en la nanotecnología, existe un fuerte aumento en la demanda de nuevos materiales poliméricos y nanocompuestos. La investigación y desarrollo de estos materiales, incluyendo en particular la síntesis, procesamiento y caracterización multidisciplinaria de polímeros orgánicos y compuestos nanoestructurados con propiedades eléctricas avanzadas ayudará a satisfacer la demanda de nuevos materiales en términos de su durabilidad, funcionalidad y desempeño.

La búsqueda de materiales nanoestructurados comenzó hace aproximadamente dos décadas pero no tuvo mucho ímpetu hasta finales de los años noventa. La nanotecnología se ha convertido en un área de investigación muy activa y vital que se está desarrollando rápidamente en sectores industriales y se extiende casi a cada campo de la ciencia e ingeniería.

Los materiales que se investigan en el presente trabajo son polímeros de alto rendimiento, tales como son los poli-p-xililenos(PPX's) y compuestos nanoestructurados. Estos polímeros son particularmente deseables en aplicaciones en películas, fibras, recubrimientos de superficies, aislantes eléctricos y otras aplicaciones similares, particularmente donde una resistencia a la degradación térmica y química es necesaria.

Así como prácticamente todos los polímeros de interés comercial, fibras naturales o sintéticas carecen de color, los PPX's forman películas transparentes. Con la finalidad de aumentar su valor agregado y hacerlos útiles para aplicaciones en las que la tonalidad es un atributo importante se agregan colorantes a estos materiales. También es posible modificar el poli-p-xilileno y con esto cambiar sus propiedades, mediante la adición de cúmulos metálicos; estas películas son muy prometedoras como: nuevos sensores eficaces, catalizadores, películas ópticas y magnéticas, elementos de sistemas químicos integrados

para procesos electroquímicos. Por lo tanto el objetivo central de este trabajo es la modificación de PPX's por medio de coloración y por inserción de cúmulos metálicos.

Existen distintos métodos en la síntesis de los Poli-p-xililenos, pero solo el proceso Gorham que hace uso de la Deposición Química de Vapores (CVD) produce PPX's de grado comercial.

La presente investigación hace uso de la Codeposición Química de Vapores para polimerizar, colorear y modificar el poli-p-xilileno, introduciendo en un primer caso, un tinte(Maleiperinona). En un segundo caso se introducen cúmulos metálicos(Mg). Estas síntesis modificarán las propiedades del poli-p-xilileno.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS.

Dado que la naturaleza química de los materiales que serán codepositados con el p-xilileno es distinta, se espera que los compuestos obtenidos de ambas síntesis difieran. Por lo tanto es necesario plantear una hipótesis para cada proceso de síntesis.

1. Al llevar a cabo el proceso de polimerización por co-Deposición Química de Vapores del para-xilileno con el cromóforo heterocíclico, maleiperinona, el cual contiene un doble enlace polimerizable, el producto será un copolímero que presentará luminiscencia y color.
2. La síntesis de películas de PPX -Mg por co-Deposición Química de Vapores, dará como producto un nanocompuesto en el que, el metal se encuentra atrapado en la matriz polimérica. Este compuesto será estable con respecto al tiempo.

OBJETIVOS

OBJETIVOS.

El objetivo general de esta investigación es modificar Poli-p-xililenos mediante la inserción química de: a) cromóforos heterocíclicos para sintetizar polímeros coloridos y/o fluorescentes; b) cúmulos metálicos para obtener nanocompuestos poliméricos y evaluar su estabilidad química con en el tiempo.

Objetivos Particulares.

Síntesis y caracterización de películas de PPX puro, para obtener las condiciones de Temperatura y Presión en la operación del sistema.

Modificación del sistema de polimerización de películas de PPX para la síntesis de copolímeros y materiales compuestos por co-Deposición Química de Vapores(CVD).

Determinar intervalo de Temperatura de sublimación de Maleiperinona a condiciones de presión de vacío para la obtención de vapores de la misma.

Determinar intervalo de Temperatura de sublimación del Magnesio(Mg) a condiciones de presión de vacío para obtener cúmulos metálicos.

Síntesis y Caracterización de películas de PPX-Maleiperinona y PPX-Mg por distintos métodos de Espectroscopia.

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

ANTECEDENTES.

Los poli-p-xililenos, PPXs, son polímeros de creciente importancia comercial, con aplicaciones como recubrimientos plásticos particularmente en la industria electrónica. La clave de su aceptación no es sólo por sus excelentes propiedades como material, si no más bien debido a su inigualable proceso por el cual esta familia de compuestos poliméricos es formada¹. Este proceso es llamado "Polimerización por Deposición Química de Vaporos", en el cual el monómero polimeriza espontáneamente con un 100 % de conversión durante la deposición en fase gas sobre el sustrato, sin que la participación de solventes y/o catalizadores sea requerida. El polímero sólido es formado directamente del monómero gaseoso durante la deposición, obteniendo recubrimientos de espesor uniforme y ajustados al contorno de la superficie del sustrato².

SÍNTESIS DEL POLI-P-XILENO

Los poli-p-xililenos son polímeros que tienen como unidad repetitiva el p-xilileno, el cual puede presentar diferentes sustituyentes o ninguno. La obtención de estos polímeros fue desarrollada por Gorham, usando el dímero del p-xilileno, también llamado [2,2] paraciclófano, como materia prima. Éste se descompone por pirólisis al vacío generando dos moléculas del intermediario, p-xilileno(PX) que es altamente reactivo. El p-xilileno polimeriza espontáneamente sobre un sustrato cuya temperatura se mantiene por debajo de 30° C, para formar un polímero lineal de alto peso molecular a presiones inferiores a 1 mm de Hg³.

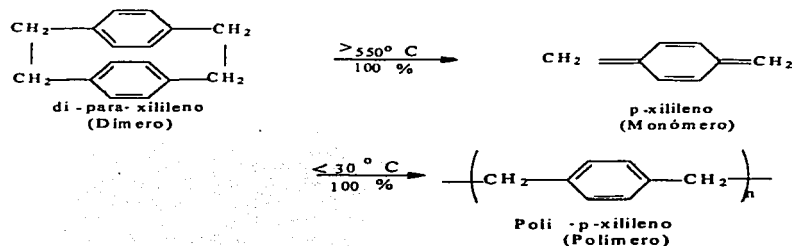


FIGURA 1.1 Polimerización por método Gorham.

En la etapa de pirólisis de este proceso, el paraciclófano (DPX) es calentado entre 450° C y 700° C; durante un tiempo suficiente para dar lugar a la separación de los dos enlaces CH₂-CH₂ en la molécula, pero insuficiente para degradar los birradicales en fase vapor que se han formado. Cuando estos birradicales son el producto de la pirólisis de un DPX asimétricamente sustituido, y son enfriados por debajo de 200° C y por debajo de la temperatura de deposición de solamente una especie monomérica presente; la condensación de ese monómero toma lugar produciendo un polímero lineal que no emite fluorescencia⁴.

Como ya se mencionó el di-p-xilileno y sus derivados son pirolizados a 600° C para formar dos moléculas de PX. Este proceso requiere la separación concertada de dos enlaces carbono-carbono en el dímero. Una posibilidad alterna es que solamente uno de estos enlaces carbono-carbono se rompa en el paso de la pirólisis, produciendo la especie birradical polimerizable, tal como se presenta a continuación³.

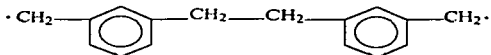


FIGURA 1.2 Ruptura de un solo enlace en el dímero.

Evidencia concluyente de que los productos finales de la pirólisis son PXs, ha sido obtenida del estudio de la polimerización pirolítica de DPXs sustituidos asimétricamente³. Así cuando el dímero acetil-p-xilileno es pirolizado, al ajustar la temperatura de la zona de deposición, se obtiene dos polímeros diferentes: poli-acetil-p-xilileno y poli-p-xilileno. Esto es posible por que dos birradicales son formados; En cambio, si solo ocurriera la ruptura de uno de los enlaces CH₂-CH₂ en la molécula, un copolímero de acetil-p-xilileno con p-xilileno sería el único producto^{3,1}.

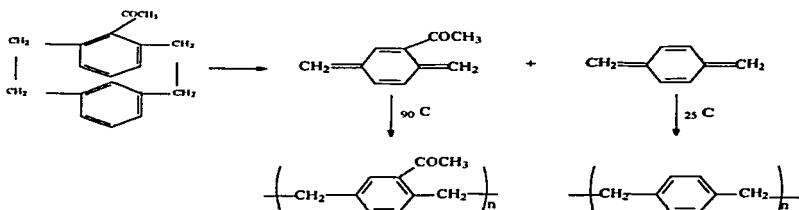


FIGURA 1.3 Generación de dos distintos PX's y sus respectivos polímeros a partir de un dímero asimétricamente sustituido.

En este proceso, el monómero polimeriza casi instantáneamente a la temperatura de condensación del mismo. Evidencia indirecta de la formación del birradical, está basada en la diferencia de Temperaturas de deposición del p-xilileno y sus derivados (véase tabla 1). Para cada especie monomérica esta temperatura está definida y se ha observado que por encima de su respectiva temperatura, el monómero no condensa y no polimeriza⁴.

TABLA 1. TEMPERATURA DE DEPOSICIÓN PARA DIFERENTES MONÓMEROS.

Monómero	Temperatura, C
p-Xilileno	30
2-Metil-p-xilileno	60
2-Etil-p-xilileno	90
2-Cloro-p-xilileno	90
2-ciano-p-xilileno	130
2-bromo-p-xilileno	130
Dicloro-p-xilileno	130

Tanto en el ámbito industrial como en esta experimentación, se produce poli-p-xilileno vía el proceso Gorham, pero también existen otros procesos para obtenerlo, aunque estos no producen un polímero de uso comercial.

La conversión de hidróxido de p-xilotrimetilamonio a p-xilileno a 100° C; y la posterior polimerización de este último produce un poli-p-xilileno de estructura lineal, con un alto rendimiento⁶. El alcance de esta ruta de síntesis es limitada en los casos en que el grupo sustituyente no es afectado por el fuerte carácter básico de la solución. Además, este

proceso produce un polímero con forma particular la cuál no puede ser fácilmente convertida a otras formas útiles.³

Otro método es la condensación de Wurtz, con un rendimiento del 80 al 90 %. Usando como materia prima α, α' -dicloro-p-xileno que en presencia de sodio metálico y dioxano como solvente, produce PPX de bajo peso molecular de aproximadamente 6,000 ramificado por lo que sus propiedades físicas y mecánicas son deficientes.⁷

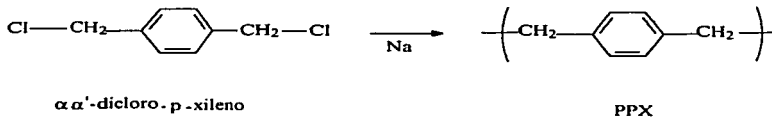


FIGURA 1.4 Síntesis de Wurtz.

Otros métodos para obtener PPX o sus derivados clorados son dados en las siguientes reacciones.⁸

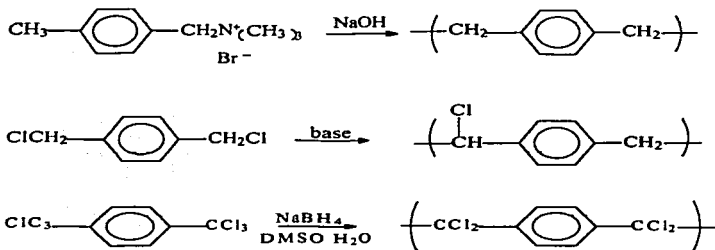


FIGURA 1.5 Otras rutas de síntesis de PPX y sus derivados clorados.

Errede y Szwarc⁹ describen otras rutas de síntesis de PPX's pero la mayoría de éstas implican intermediarios organometálicos, los cuales en general no tienen aplicaciones.³

Aunque es cierto que existen varios métodos de síntesis de PPX's, sólo el proceso Gorham produce PPX's con las mejores propiedades, con un alto porcentaje de conversión y sobre todo no hace uso de disolventes o catalizadores.

PRODUCCIÓN DE POLI-P-XILILENOS.

El término "parilenos" es usado en referencia a los PPX's formados por el proceso Gorham. Las suaves condiciones pirolíticas hacen posible la obtención de distintos PPX's sustituidos, a partir del adecuado ciclófano sustituido. Comercialmente sólo tres ciclófanos son producidos: di-p-xilileno(DPXN), dicloro-p-xilileno(DPXC) y tetraclorodi-p-xilileno(DPXD) y los polímeros obtenidos a partir de ellos son llamados respectivamente Parileno N, Parileno C y Parileno D^{3,4}. Cada uno de estos polímeros tiene propiedades diferentes como se observa en las siguientes tablas:

TABLA 2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS PRINCIPALES DE PARILENOS.

PROPIEDAD	PARILENO N	PARILENO C	PARILENO D
Resistencia Dieléctrica	7000	5600	5500
De tiempo corto, Volts/mil a mil			
Constante Dieléctrica			
60 Hz	2.65	3.15	2.84
103 Hz	2.65	3.10	2.82
106 Hz	2.65	2.95	2.80
Factor de Disipación			
60 Hz	2E-4	0.020	4E-3
103 Hz	2E-4	0.019	3E-3
106 Hz	6E-4	0.013	2E-3

Los procesos de producción de cada uno de estos polímeros tienen características diferentes tales como temperaturas de sublimación de los dímeros y temperaturas de pirólisis⁷.

La temperatura de fusión es una propiedad que ayuda a cuantificar la magnitud de la diferencia de propiedades entre los parilenos, el cambio de esta propiedad también nos permite determinar la temperatura máxima de trabajo a la cual nuestro polímero puede ser expuesto sin riesgo de sufrir degradación.

TABLA 3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS PRINCIPALES PARILENOS.

PROPIEDAD	PARILENO N	PARILENO C	PARILENO D
Resistencia a la tensión, Psi	6 500	10 000	11 000
Resistencia a la cedencia, Psi	6100	8 000	9 000
Elongación de ruptura, %	30	200	10
Elongación de cedencia, %	2.5	2.9	3
Densidad, g/cm ³	1.11	1.289	1.418
Coefficiente de fricción Estático	0.25	0.29	0.33
Dinámico	0.25	0.29	0.31
Absorción de Agua, % en 24 horas	<0.01	< 0.06	-
Índice de Refracción, n _D 23 C	1.661	1.639	1.669
Temperatum de fusión, C.	440	280	> 350
Coefficiente de Expansión Lineal(10 ⁻³ / C)	6.9	3.5	-
Conductividad Térmica, A 25 C(watts/(metro)(K)	0.120	0.082	-

Estos polimeros muestran una buena solubilidad en solventes orgánicos específicos, y algunos de éstos con grandes sustituyentes muestran buena solubilidad a temperatura ambiente en disolventes tradicionales como tetracloroetano y cloroformo. A continuación se presenta una tabla de disolventes para distintos Parilenos en función del grupo sustituyente(R).

TABLA 4. DISOLVENTES PARA DISTINTOS PPX'S

R	T _{FUSIÓN} en °C	DISOLVENTE	T _{SOLUBILIDAD} en °C
H	440	Bifenilcloruro	250
Cl	270-280	α-metilnaftaleno	200
Cl ₂	310-330	α-metilnaftaleno	200
Br	245-255	α-metilnaftaleno	180
C ₂ H ₅	180	Tetracloroetano	150
C ₃ H ₇	180-190	Tetracloroetano	150
C ₄ H ₉	125-130	Cloroformo	25
COCH ₃	190-195	α-cloronafteno	100
COC ₂ H ₅	165-170	Tetracloroetano	150
COC ₃ H ₇	100	Cloroformo	25
COOCH ₃	200-210	Tetracloroetano	150
CN	210	α-cloronafteno	200
CH ₂ C ₆ H ₅	125	Cloroformo	25

OBTENCIÓN DEL DI-P-XILENO.

El dimero ciclico del p-xilileno, el cual produce el polímero del p-xilileno, es elaborado industrialmente por pirólisis directa del p-xilileno y por eliminación de Hofmann. En estas dos técnicas se produce el p-xilileno con un flujo controlado en un medio de dilución, que favorece la conversión del dímero y limita la conversión al polímero. La primera técnica es básicamente una deshidrogenación por pirólisis del p-xilileno en fase vapor a 950° C; Después mediante un enfriamiento por inmersión en p-xilileno se transforma en DPX^{19, 20}. Véase Figura 1.6

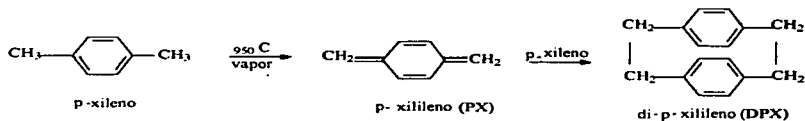


FIGURA 1.6 Obtención del di-p-xilileno

Tanto en la eliminación de 1,6-Hofmann de una amina del hidróxido de p-metilbenciltrimetilamonio en presencia de una base; como en la pirólisis directa la producción del dímero es baja, y un PPX entrecruzado es generado como subproducto mayoritario, el cual no puede ser procesado y no tiene uso comercial².

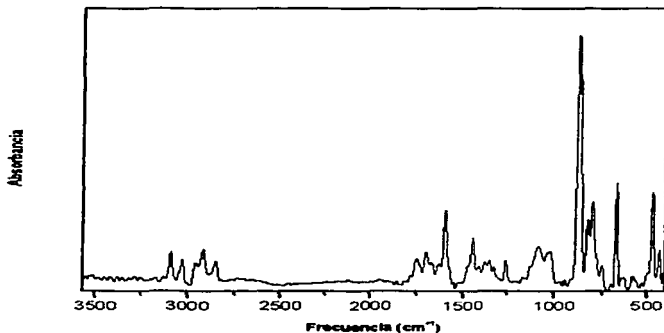


FIGURA 1. 8 Espectro de FT-IR del p-xilileno.

Cabe señalar que el PX depositado a temperaturas criogénicas, polimeriza espontáneamente cuando se calienta a una temperatura de aproximadamente $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. También se ha observado el crecimiento de la película polimérica en soluciones diluidas a $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo radiación UV del orden de $\lambda=360\text{ nm}^2$.

DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPORES.

Al principio de este escrito se mencionó que el proceso Gorham hace uso de la Deposición Química de Vapores(CVD), la cuál es necesario conocer antes de abordar el mecanismo de polimerización del PPX y así comprender lo que ocurre durante este último.

La Deposición Química de Vapores implica la disociación térmica y/o la reacción química de los reactivos gaseosos que se encuentran sobre o cerca de una superficie caliente para formar productos sólidos estables. La deposición implica reacciones químicas homogéneas y/o heterogéneas que conducen a la formación de polvos o de películas. Los procesos químicos usados en la CVD de películas delgadas se pueden clasificar con respecto a los siguientes tipos de reacciones: Descomposición térmica(pirólisis), oxidación, reducción, hidrólisis, nitración, redox, fotólisis, reacciones combinadas, y así sucesivamente¹².

En general, las principales etapas que ocurren en el proceso de CVD son resumidas a continuación, usando como ejemplo la deposición de una película.

1. La especie activa en fase gaseosa es generada.
2. El gas es transportado a la zona de reacción.
3. El gas reacciona, formando una fase intermedia.
 - a. Dentro del reactor a alta temperatura, las reacciones homogéneas en fase gaseosa se llevan a cabo por lo que la especie intermedia se descompone y/o reacciona químicamente, formando polvo y subproductos volátiles. Los polvos son recolectados en la superficie del sustrato y pueden actuar como centros de cristalización, y los subproductos se transportan lejos de la zona de deposición.
 - b. A temperaturas por debajo de la de disociación de la fase intermedia, esta especie intermedia se difunde a través de la capa límite (una capa delgada cerca de la superficie del sustrato).
4. La especie intermedia entonces se absorbe sobre el sustrato caliente, y las reacciones heterogéneas ocurren en la interfase gas-sólido, del sustrato caliente, que genera el producto depositado y los subproductos.
5. El producto depositado se difunde a lo largo de la superficie del sustrato caliente, formando el centro de la cristalización para el crecimiento subsiguiente de la película.
6. Los subproductos gaseosos se difunden lejos de la capa del límite.
7. El precursor en fase gas que no reaccionó y los subproductos se transportan lejos de la zona de deposición.

Un diagrama esquemático de estas etapas se muestra en la figura 1.9

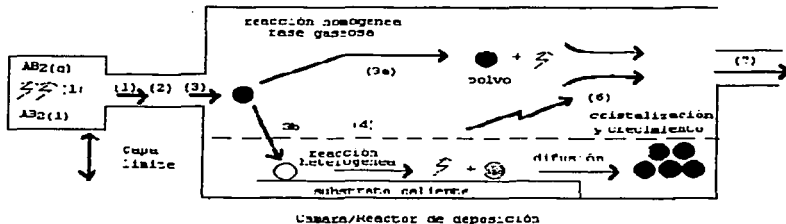


FIGURA 1.9 Principales Etapas en el Proceso de CVD.

En la deposición de películas y recubrimientos, las condiciones de proceso son adaptadas para facilitar una reacción heterogénea. Una reacción homogénea en fase gaseosa, por otra parte, se prefiere para la producción de polvos. Los parámetros de proceso principales de la CVD incluyen temperatura de deposición, presión, la relación del gas a la entrada, y el flujo. La temperatura de deposición es un parámetro dominante.

La influencia de la temperatura en la velocidad de deposición puede ser ilustrada usando una gráfica de Arrhenius, como se muestra en la figura 1.10. La velocidad de deposición incrementa con la temperatura. La velocidad de deposición aumenta rápidamente en las regiones limitadas por la cinética química. A altas temperaturas la velocidad de deposición depende débilmente de la temperatura y depende más de la velocidad de difusión de la especie gaseosa activa a través de la capa límite hacia la superficie de deposición. Por lo tanto, la velocidad de deposición es limitada por el transporte de masa. Así, en este último caso la velocidad de deposición puede ser aumentada reduciendo la presión de deposición¹².

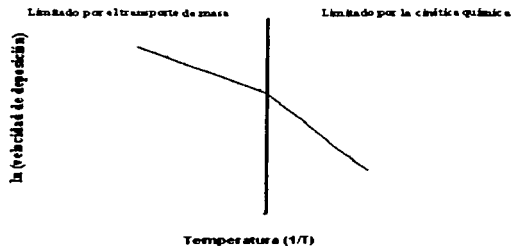


FIGURA 1.10 Gráfica de Arrhenius del Logaritmo natural de la velocidad de reacción vs. el inverso de la temperatura.

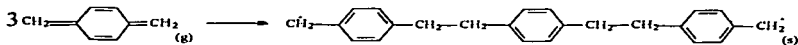
MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN.

La polimerización de la familia del p-xilileno es una polimerización por adición que se produce por el proceso de radicales libres, el cual consta de tres etapas: Iniciación, Propagación y Terminación. Pero en cada una de ellas no sólo los cambios químicos tienen lugar, también se presentan los procesos de cristalización y transporte al momento en que las películas son generadas por el proceso de CVD.

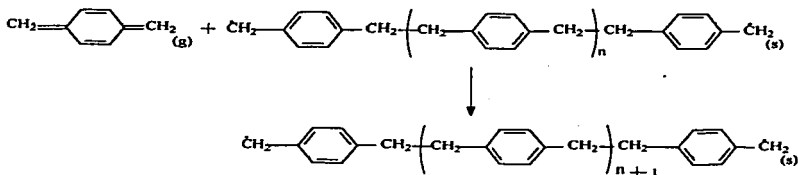
Las etapas de la Deposición Química de Vapor del Parileno consisten de (1) Sublimación del dímero en un horno de sublimación, (2) descomposición del dímero a monómero en un horno de pirólisis, (3) Transporte del monómero a la zona de deposición, (4) difusión del monómero desde la región arriba del sustrato a través de cualquier capa límite que pueda existir, (5) adsorción del monómero en el sustrato, (6) migración superficial y posible difusión de masa del monómero, y (7) Reacción química (propagación o iniciación). También hay que hacer notar que la desorción del monómero puede ocurrir en cualquier momento después de la adsorción¹⁰.

En realidad las etapas de adsorción(5), Migración y difusión(6); y reacción química no han podido ser estudiados por separado. En general estas tres etapas son consideradas como una sola.

La reacción de iniciación se cree que toma lugar cuando un mínimo de tres moléculas de monómero reaccionan para formar un oligómero birradical¹⁰.



Después de que haya ocurrido la iniciación, la cadena del polímero crece por la reacción de propagación¹⁰.



En este paso de la polimerización el mecanismo de difusión juega un papel importante. Después de que el PX se condensa sobre el sustrato, se absorbe y crea una nueva fase entre la fase gas y la superficie exterior del sustrato⁷.



FIGURA 1.11 Esquema de polimerización del p-xileno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

No hay reacción de terminación. Durante el crecimiento en estado estacionario, la densidad de los radicales en los extremos de la cadena es constante en la superficie porque nuevos radicales son generados por el paso de iniciación reemplazando a éstos que están fijos en la película creciente¹⁰.

La cantidad de monómero que ha reaccionado durante el paso de propagación es de 2-3 ordenes de magnitud mayor que el que se reacciona en la etapa de iniciación. Esto conduce al alto peso molecular del parileno en el orden de 200 000-400 000 g mol⁻¹, o alrededor de 2000-4000 unidades por longitud de cadena¹¹.

CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN.

Un aspecto interesante en la CVD del parileno es que la velocidad de deposición decrece cuando la temperatura se incrementa. Esto no es consistente con el comportamiento típico de la CVD, en el cual la velocidad de reacción se incrementa con la temperatura¹².

Yang y Ganguli¹³ proponen que la rapidez de polimerización depende de la temperatura del sustrato y que es directamente proporcional al cuadrado de la presión parcial del monómero en estado gaseoso.

$$R = kp^2$$

Donde k es la constante de rapidez de polimerización y p es la presión parcial del monómero. Esta ecuación es válida para el intervalo de -50° C a 50° C¹³.

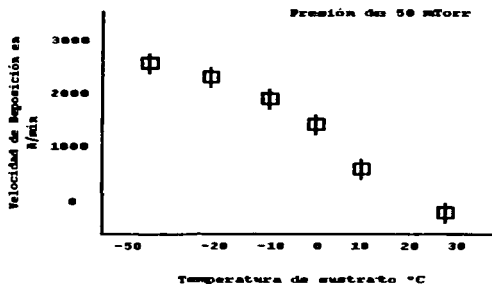


FIGURA 1.12 Gráfica de Crecimiento del recubrimiento Vs. Temperatura del sustrato.¹³

CRISTALIZACIÓN Y POLIMERIZACIÓN DE LOS PARILENOS.

Como ya se ha mencionado, realmente no es posible separar los procesos que tienen lugar durante la polimerización del PPX's y sus derivados. Así, Kubo y Wunderlich¹⁴ estudiaron el proceso de cristalización durante la polimerización de los PPX's a diferentes temperaturas en estado gaseoso. El intervalo de temperatura está comprendido desde -196° C hasta 200° C.

Conforme a las diferentes estructuras cristalinas encontradas de sus experimentos, se cree que en primer lugar el monómero se adsorbe en el sustrato. Dada la alta disponibilidad del monómero, una rápida iniciación de la polimerización es posible. Antes de que el proceso de polimerización termine, la cristalización da comienzo vía nucleación intramolecular en cadenas dobladas. Finalmente la velocidad de crecimiento de los cristales se desarrolla controlada por la temperatura del sustrato.

Un hecho observado durante el proceso de polimerización, a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero en cuestión, es que la velocidad de cristalización aumenta y la de polimerización disminuye. A temperaturas de nitrógeno líquido, el monómero se deposita sobre el sustrato, pero no polimeriza y es adsorbido como tal, al calentar el sustrato a partir de -100° C la polimerización es activada al mismo tiempo que ocurre la cristalización¹⁴.

ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE LOS POLI-P-XILILENOS.

Los parilenos formados por el proceso Gorham, bajo condiciones típicas, son altamente cristalinos. Los PPX's existen en dos estructuras cristalinas, α y β . El recubrimiento formado por el proceso Gorham, muestra la estructura cristalina α , pero puede cambiar a la forma β por calentamiento^{15, 16}. La transición de β a α por enfriamiento está impedida cinéticamente, aunque existe información de tal transición¹⁴. La estructura α es monoclinica, presenta una densidad de $1.18 \text{ g}^{\circ}\text{cm}^{-3}$. La estructura β es hexagonal o trigonal, su densidad es de $1.158 \text{ g}^{\circ}\text{cm}^{-3}$. Se ha encontrado que la estructura β presenta polimorfismo: dos de sus estructuras β_1 y β_2 existen²².

La estructura y morfología de los PPX's depende extremadamente de la temperatura del sustrato. Así, el PPX producido en un intervalo de temperatura de -17° a $+26^{\circ} \text{ C}$ tiene la estructura cristalina α con un 60 % de cristalinidad. Fuera de este intervalo, los cristales usualmente muestran la estructura β . A temperaturas muy cercanas a los límites de este intervalo, la estructura cristalina muestra una mezcla de α y β ¹⁴. El grado y el orden de cristalinidad dependen de la temperatura del sustrato. Variaciones en la estructura y morfología del PPX implican variaciones en las propiedades mecánicas de las películas. Se ha encontrado que las mejores propiedades mecánicas son obtenidas cuando la polimerización se lleva a cabo entre 0° y 30° C , y cuando la temperatura de sublimación del DPXN es entre 120 y 140° C .

COPOLÍMEROS DE PPX's.

En el proceso Gorham^{3, 4}, cuando distintas especies birradicales existen en la mezcla resultante de la pirólisis y dos o más tienen esencialmente la misma presión de vapor y características de condensación, como por ejemplo, el bromo-p-xilileno y el acetil-p-xilileno, no pueden ser homopolimerizados, obteniéndose un copolímero aleatorio o al azar⁴.

Estos copolímeros son producidos, cuando se usa como materia prima ciclodip-xililenos asimétricos o por deposición simultánea de la pirólisis junta o separada de ciclodip-xililenos con diferentes sustituyentes^{4, 23}. Al variar la temperatura del sustrato, se obtienen copolímeros con distintas estructuras como se muestra en la figura 1.13.

Los copolímeros obtenidos de esta manera son lineales. Ellos forman películas amorfas transparentes con tiempos de fusión menores al del PPX².

Recubrimientos de copolímeros de PX con monómeros vinílicos, como anhídrido maléico, 4-vinilpiridina, y estireno también han sido obtenidos por CVD. Estos copolímeros presentan un problema, debido a la alta reactividad de los intermediarios en la reacción de propagación la composición del comonómero es baja. Uno de estos copolímeros, el cual presenta una concentración aceptable del monómero vinílico(35 %), anhídrido maléico, fue obtenido a temperatura ambiente, el cual tiene una estructura en bloques².

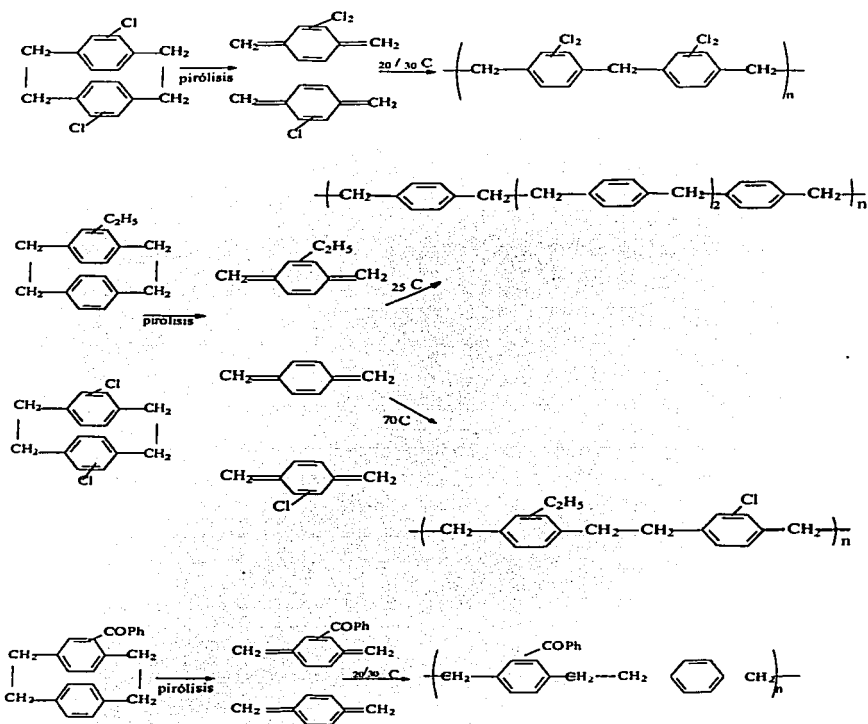


FIGURA I.13 COPOLÍMEROS DE PPX's

MATERIALES NANOCOMPUESTOS DEL PPX.

Se han obtenido materiales compuestos al insertar en la matriz polimérica del PX cúmulos metálicos^{7, 17}, como una alternativa para modificar las propiedades del PPX. Los cúmulos son agregaciones de átomos de un metal en específico con propiedades diferentes a las que presentaría el metal como identidad o como solo átomo del mismo⁷. Plata (Ag), Manganeso (Mn) y otros metales, contenidos en poli-p-xililenos fueron obtenidos por fotopolimerización en estado sólido de mezclas de metal y p-xilileno a 77 K (véase figura 1.14) La interacción de los metales con p-xilileno antes y después de la polimerización fue estudiada usando espectroscopia IR y UV- visible^{7, 17}.

También se han sintetizado películas nanocompuestos de Poli-p-xilileno- PbS por co-condensación simultánea del p-xilileno con vapores de PbS¹⁸.

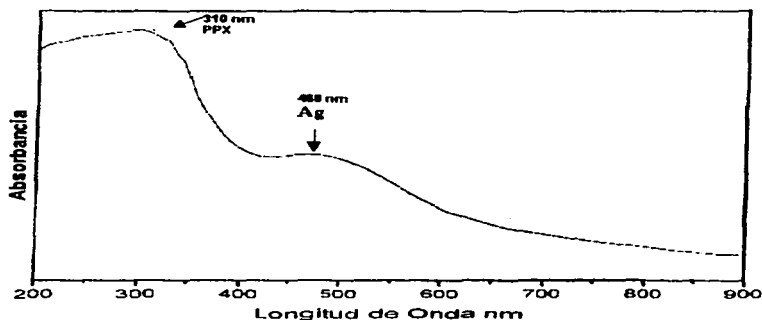


FIGURA 1.14 Espectro de UV-Vis de poli-p-xilileno conteniendo plata.

Una de las características más importante y atractiva de estos materiales es su baja constante dieléctrica de aproximadamente 2.7. Estos compuestos también muestran distintas propiedades químicas y ópticas. Propiedades ópticas, tales como extraordinarios índices de refracción, son reportados en la literatura^{17, 29}.

COLORANTES

COLORANTES COMUNES EN POLÍMEROS.

Principalmente son utilizados como colorantes para polímeros, los tintes y los pigmentos, esta división se fundamenta en la forma en que los colorantes se incorporan al material. Los tintes son cromóforos solubles en la matriz polimérica y en general son moléculas orgánicas, en cambio los pigmentos son compuestos insolubles, que deben ser dispersados por medios físicos y pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

Los polímeros termoplásticos son polimerizados completamente y después son procesados y coloreados a temperaturas cercanas o iguales a su temperatura de fusión. Algunos polímeros pueden ser retriturados y remodelados una vez que han sido coloreados. En el caso de las resinas termofijas, el colorante se añade antes de que la reacción de polimerización se haya completado y esto concluye durante el proceso de moldeado del material o mediante un tratamiento catalítico. Debido a esto, el colorante suele añadirse al monómero menos reactivo, lo cual facilita una disolución o dispersión completa del tinte o el pigmento antes de entrecruzar el material. El resultado final es un polímero entrecruzado infusible y colorido que no puede ser reprocesado, tal es el caso de las resinas epóxicas, fenólicas, de urea-formaldehído y los poliésteres termofijos²⁴.

En todos los casos el colorante puede degradarse a las temperaturas del procesamiento, de manera que esta temperatura debe seleccionarse dejando un margen adecuado para no comprometer la estabilidad térmica del cromóforo.

TINTES Y PIGMENTOS: COMPUESTOS.

Los compuestos utilizados para impartir color deben cumplir con diversos requisitos, en primer lugar deben ser moléculas intensamente coloridas con altos coeficientes de extinción, lo cual permite utilizar cantidades pequeñas. Además deben ser moléculas térmicas y químicamente estables, con poca tendencia a sublimar y lo más compatibles posibles con la matriz polimérica. Las estructuras que cumplen con estos requisitos son compuestos aromáticos altamente conjugados que generalmente contienen grupos azo o amina en sus estructuras, así como estructuras heterocíclicas fusionadas²⁷.

INCONVENIENTES DE LOS MÉTODOS DE COLORACIÓN TRADICIONALES.

Las técnicas de coloración existentes, aunque útiles, presentan ciertas desventajas que pueden complicar o limitar su utilización en algunos casos. Los tintes y pigmentos se degradan y/o con el polímero durante el procesamiento. Esto limita el uso de algunos colorantes para teñir o pigmentar ciertos materiales, ya que deben de seleccionarse de manera que la temperatura de procesamiento del polímero no comprometa su estabilidad térmica o favorezca reacciones secundarias del colorante con el polímero²⁴.

La molécula de cromóforo utilizada para teñir o pigmentar puede difundirse fuera de la matriz polimérica, haciendo que el material pierda intensidad o brillo en el color.

Muchos colorantes que se utilizan son compuestos tóxicos, así que debe tenerse especial cuidado con aquellos que tiendan a sublimar durante el procesamiento. El manejo de polvos implica un riesgo de absorción y/o ingestión del compuesto por lo que su uso se ha limitado lo más posible.

Una manera en que pueden resolverse la mayoría de los inconvenientes inherentes a las técnicas de coloración tradicionales consiste en incorporar el cromóforo a la cadena del polímero durante la polimerización o mediante un tratamiento posterior. Este enfoque elimina el riesgo de migración, extracción y lavado del colorante y en algunos casos aumenta la resistencia térmica de los cromóforos²⁸.

La incorporación de un cromóforo a la cadena polimérica disminuye notablemente la toxicidad de los colorantes, comparada con la toxicidad de las formas libres de estas moléculas. Dicha disminución permitió que estos materiales puedan ser utilizados en aplicaciones cosméticas, como la fabricación de barnices para uñas y lociones fijadoras para el pelo y en la industria de alimentos.

POLÍMEROS INTRÍNSECAMENTE LUMINISCENTES.

En años recientes la luminiscencia, además del color intrínseco, se ha convertido en una de las propiedades más atractivas de los polímeros que contienen cromóforos en sus cadenas.

La luminiscencia es la emisión de luz originada por la absorción de cualquier tipo de energía que no sea de origen térmico. En los polímeros, es de interés práctico la fluorescencia y la electroluminiscencia²⁴.

El tamaño y la complejidad de los cromóforos utilizados para obtener este tipo de compuestos se deben a la necesidad de generar una molécula capaz de presentar transiciones electrónicas en la parte visible y ultravioleta cercana del espectro electromagnético. Estas transiciones le permiten a la molécula absorber o emitir radiación electromagnética en la región visible del espectro electromagnético, haciéndolas intrínsecamente coloridas o fluorescentes. La manera más común de obtener moléculas que cumplan con estos requisitos es sintetizar estructuras heterocíclicas altamente conjugadas.

La estructura del cromóforo es la que determina si el polímero presentara coloración y fluorescencia al mismo tiempo o solo una de las dos propiedades.

APLICACIONES DE MATERIALES LUMINISCENTES.

Estos materiales tienen una amplia variedad de usos industriales desde la fabricación de diodos emisores de luz, agentes blanqueadores y abrillantadores, aditivos fluorescentes para cristales líquidos, en la rama de la optoelectrónica en láseres modulables, amplificadores, fibras ópticas, comunicaciones ópticas, fónica, medicina, espectroscopia óptica, equipos de visualización, en la industria microelectrónica como recubrimientos dieléctricos pudiendo ser aplicados como semiconductores y conductores orgánicos; en catálisis química y bioquímica²⁴.

ESTRUCTURAS HETEROCÍCLICAS FUSIONADAS.

Las estructuras heterocíclicas fusionadas como el 1,2- Benzoilbenzimidazol, ftaloperinona, naftoilbenzimidazol y naftaloperinona son compuestos coloridos altamente conjugados que se utilizan como colorantes para fibras desde 1924. Estas moléculas son térmica y químicamente más estables que las imidas correspondientes, lo cual hace atractiva la posibilidad de incorporar este tipo de compuestos a las cadenas poliméricas para darles coloración y/o luminiscencia intrínsecas²⁴.

Un nuevo enfoque sintético para obtener estos nuevos compuestos con el mismo sistema de anillos heterocíclicos fusionados, pero con mayor variedad de grupos funcionales en la misma molécula entre ellos dobles enlaces, ha sido probado por Granados S²⁴. Como resultado de sus experimentos, cromóforos derivados de la ftaloperinona, en los que se sustituyó uno de los anillos aromáticos por estructuras que contienen un doble enlace, produjeron monómeros heterocíclicos fusionados: maleiperinona y norbornilperinona.

SÍNTESIS DE LA MALEIPERINONA.

El método de síntesis implica la condensación del anhídrido maléico y la diamina dando como intermediario ácido N-(8-aminonafil)malámico el cual es ciclado usando la mezcla anhídrido acético y piridina que produce el compuesto llamado según las reglas de la IUPAC 10-oxo-10,7a-dihidropirrol-[2,1a]-perimidina. Sin embargo por simplicidad, se le conoce como Maleiperinona²⁴.

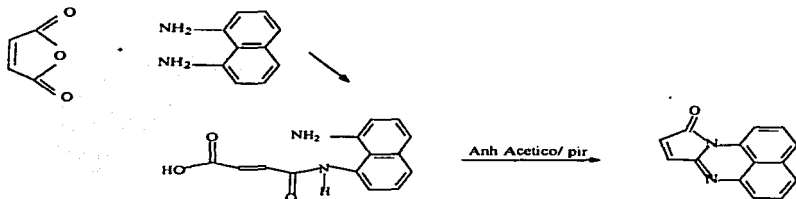


FIGURA 1.15 SÍNTESIS DE MALEIPERINONA.

COPOLÍMEROS DE MALEIPERINONA.

Copolimeros de Estireno y maleiperinona han sido obtenidos por medio de copolimerización en masa. Y en solución de benceno, utilizando peróxido de benzoilo como iniciador. Véase figura 1.16 y 1.17

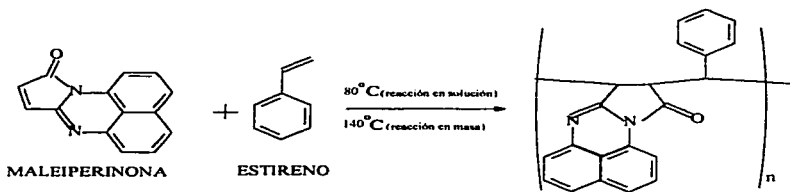


FIGURA 1.16 Copolimero de Maleiperinona-Estireno.

La copolimerización en masa de estireno y maleiperinona produce copolímeros coloridos, fluorescentes y capaces de ser moldeados por inyección y formar películas delgadas²⁴.

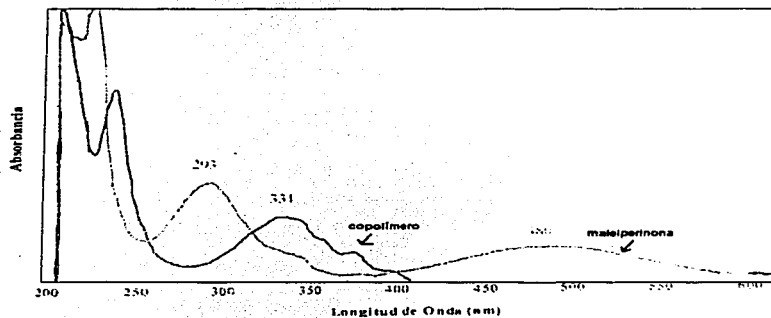


FIGURA 1.17 Espectro de UV de Maleiperinona-Estireno/ Maleiperinona.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El desarrollo experimental fue llevado a cabo conforme al orden de los objetivos planteados.

En primer lugar fue necesario el ajuste de las condiciones de obtención de películas de poli-p-xilileno en un sistema ya montado conforme a las especificaciones del proceso Gorham.

SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN.

El sistema de polimerización consta básicamente de tres zonas: a) de sublimación, b) de pirólisis y; c) de deposición. Véase figura 2.1

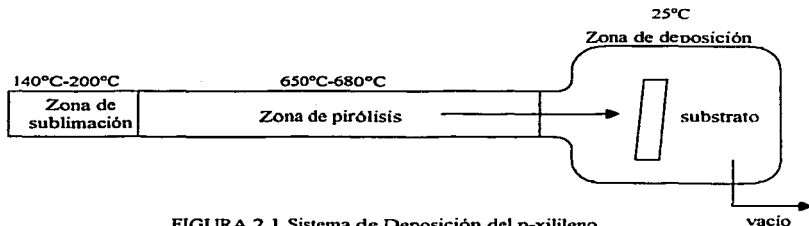


FIGURA 2.1 Sistema de Deposición del p-xilileno.

La zona de pirólisis y sublimación, son tubos de cuarzo capaces de soportar las altas temperaturas del proceso. Estas zonas son calentadas por medio de resistencias eléctricas estructuradas en cerámica y grafito, estos materiales disminuyen al mínimo la pérdida de energía. Para la co-deposición se implementó una zona de sublimación para la obtención de vapores de Maleiperinona o de cúmulos metálicos de Mg. Ver figura 2.2.

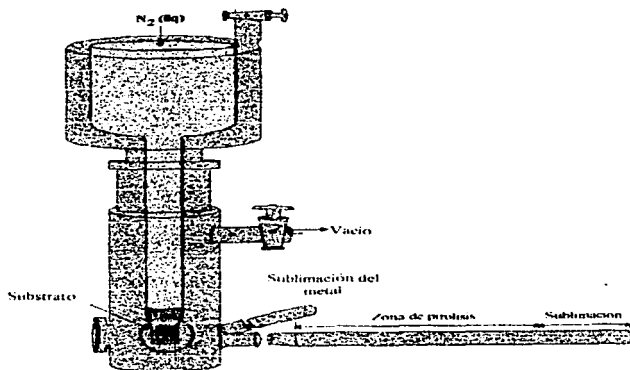


FIGURA 2.2 Esquema del reactor de síntesis.

Tanto la zona de pirólisis como las dos zonas de sublimación son controladas por medio de controladores independientes digitales del tipo CN9000 de OMEGA con relevadores de potencia, con termopares tipo K con un intervalo de temperatura de trabajo de -100 a 1200° C.

El sistema trabaja a presión de vacío, producido mediante la operación de una bomba de difusión para alto vacío ALCATEL PDR-250, con una velocidad de evacuación de gases de $150 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ y alcanza una presión de hasta $1\text{E}-6$ mm de Hg la cual se encuentra acoplada a una bomba mecánica de vacío ALCATEL CIT 2005, controladas por un "GAUGE937 Controller".

MATERIALES.

La síntesis de poli-p-xilileno producido por el proceso Gorham, parte del di-p-xilileno, teniendo como intermediario la formación del monómero p-xilileno.

Estructura:

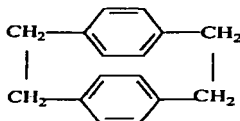


FIGURA 2.3 Di-p-xilileno

TABLA 5. PROPIEDADES GENERALES DEL DI-P-XILILENO

Fórmula	Peso molecular (g ^o gmol ⁻¹)	Pureza y proveedor	Temperatura de deposición ° C	Punto de fusión ° C
C ₁₆ H ₁₆	208.30	98 % Union Carbide Co.	30	440

Es importante resaltar que la pureza del reactivo (DPX) no es factor que determine la conversión, dado que el monómero que es obtenido como intermediario en este proceso polimeriza al 100 %.

Tinte Maleiperinona.

La maleiperinona(10-Oxo-10,7a-dihidropirrol-[2,1a]-perimidina) es un cromóforo derivado de la flaloperinona en el que se ha sustituido uno de los anillos aromáticos por un doble enlace.

Estructura:

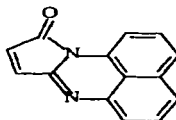


FIGURA 2.4 Maleiperinona

TABLA 6. Propiedades Generales de Maleiperinona.

Fórmula	Peso Molecular (g*gmol ⁻¹)	Punto de fusión (° C)	Método de Purificación	Tonalidad
C ₁₄ H ₇ N ₂ O	220.22	162	3 recristalizaciones en Etanol.	Rojo intenso

Metal Mg

El magnesio (Mg) es un metal alcalinotérreo. Es maleable y dúctil cuando se calienta. Es un metal ligero que permanece estable en condiciones normales.

TABLA 7. Propiedades Generales del Mg.

Metal	Punto de fusión °C	Radio atómico Å	Estados de Oxidación	Masa Atómica	Estructura Cristalina
Mg	650	1.16	2	24.3	Hexagonal cp

SÍNTESIS.

SÍNTESIS DE POLI-P-XILILENO.

Anteriormente en el capítulo de antecedentes se explicó la síntesis del PPX. Ésta es descrita por el siguiente esquema (figura 2.5) que muestra las condiciones específicas de nuestro proceso.

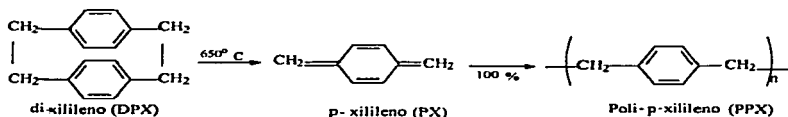


FIGURA 2.5 Síntesis del PPX.

El reactivo, di-p-ciclofano es sublimado a una temperatura de 100 - 125° C, inmediatamente es pirolizado a una temperatura de 650 ° C. La polimerización se realizó trabajando a dos distintas condiciones de deposición:

1. El sustrato fue mantenido a temperatura ambiente (~20 ° C).
2. Deteniendo la polimerización a temperatura de nitrógeno líquido (-196 ° C), activando ésta por calentamiento del sustrato a temperatura ambiente. A medida que el nitrógeno líquido se consume la temperatura del sustrato comienza a aumentar (a partir de -100° C empieza la polimerización) hasta llegar a temperatura ambiente.

La presión en todo el sistema fue de 1E-4 mm Hg. Las películas fueron caracterizadas por FT-IR y UV-Vis. Los espectros obtenidos de estos experimentos no mostraron ninguna diferencia uno del otro.

SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO

PPX-Maleiperinona.

Para obtener el copolímero PPX-Maleiperinona, la sublimación y pirólisis del di-p-xileno se procedió bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que en la síntesis del polímero puro. Paralelamente a la sublimación del DPX, se sublimó el tinte, Maleiperinona. La polimerización se realizó por co-deposición de ambos reactivos a temperatura de nitrógeno líquido. La reacción se muestra en la figura 2.6

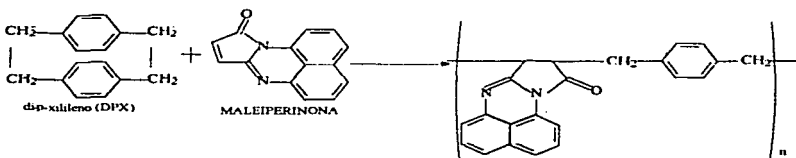


FIGURA 2.6 Reacción de copolimerización de PPX-Maleiperinona.

Después que la película obtenida fue caracterizada por espectroscopia infrarroja, UV-visible, Microscopia Electrónica. Se hizo una extracción tipo Soxhlet y se procedió a caracterizar la película por las mismas técnicas espectroscópicas que las utilizadas antes de la extracción.

SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS.

PPX-Mg.

En la síntesis de películas de PPX con contenido Mg, se procedió de la misma manera que la descrita para las películas con Maleiperinona. Las películas fueron caracterizadas por FT-IR y por Análisis químico de elementos.

CARACTERIZACIÓN.

Las películas producidas fueron caracterizadas por análisis espectroscópico infrarrojo, UV-visible y de emisión (fluorescencia), y análisis por microscopía y de composición química.

Espectroscopia de Infrarrojo.

Los análisis por espectroscopia infrarroja se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en un equipo EQUINOX 55 de BRUKER de transformada de Fourier en el intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , en modo de absorbancia. Las muestras fueron analizadas en forma de película con un espesor variable.

Espectroscopia UV-Visible.

Los análisis por espectroscopia UV-Vis fueron realizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo Cary 400 de Varian de doble haz. Todos los análisis se hicieron en estado sólido, películas ultradelgadas (menores a 1 μm) soportadas en cuarzo.

Análisis por Microscopía.

Para el análisis superficial de los materiales compuestos, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM en un equipo STEREOSCAN 440 DE PENTAFET LINK OXFORD. A través de este análisis es posible la caracterización de la superficie del material pudiendo conocer la composición y topografía de la superficie.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La posibilidad de insertar moléculas de distinta naturaleza a la matriz polimérica es sumamente atractiva, dado que los nuevos materiales producidos pueden ser utilizados en un gran número de aplicaciones. En este caso al agregar moléculas intrínsecamente coloridas el nuevo material tendrá un amplio campo de aplicación en óptica y opto-electrónica^{25, 26}. Y por otra parte al introducir metales, los compuestos poliméricos modificados son muy prometedores en opto-electrónica, catálisis química y biomédica¹⁷.

Los resultados de este trabajo están divididos en dos partes. En la primera comprende la síntesis y caracterización de las películas PPX-Maleiperinona, así como todas las observaciones derivadas de la interacción del colorante con el PPX. La segunda, se dan a conocer los detalles relacionados con la síntesis y caracterización de las películas PPX-Mg.

SISTEMA POLI-P-XILENO- MALEIPERINONA.

Las condiciones de trabajo para el dímero cíclico del para-ciclófano, son las establecidas para la síntesis del polímero puro, una temperatura de sublimación de 120 °C y 650 °C en la zona de pirólisis.

El primer paso fue encontrar la temperatura de sublimación de la Maleiperinona al vacío, presión de 1.0 E-4 torrs, a la que se encuentra el sistema. Se partió de una temperatura de 50° C, a la cual se obtuvo una cantidad mínima de vapores. Así se fue subiendo sucesivamente de 50 en 50 grados hasta 200 donde se observa que casi toda la cantidad de maleiperinona se ha evaporado pero el sustrato muestra muy escasa coloración.

Dada la escasa coloración del sustrato y que los análisis por IR y UV no mostraban más que las señales características del polímero puro, se decidió incrementar 50 grados más la temperatura, pero los resultados fueron muy similares las películas no mostraban coloración significativa o señal alguna por caracterización de las mismas.

Como conclusión de esta serie de experimentos se puede decir que, manteniendo constante la cantidad de maleiperinona, al aumentar la temperatura de sublimación de la misma, su velocidad de sublimación también aumenta; pero el sublimado no se deposita en el sustrato, debido a que éste se condensa a la salida de la zona de sublimación. Este problema es resuelto, aislando dicha salida con una cinta de calentamiento.

Después de una serie de pruebas se fijó la temperatura de la cinta de calentamiento en 80°C y la de la mufla de sublimación de la maleiperinona en 100°C por que a esta temperatura la cantidad de maleiperinona sublimada es comparable con la del di-p-xilileno sublimado.

Las películas obtenidas bajo estas condiciones presentan una notable coloración roja como se muestra en la figura 3.1.

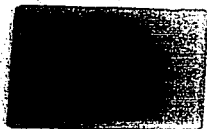


FIGURA 3.1. Películas PPX-Maleiperinona, la primera en soporte de cuarzo y la segunda sin soporte.

El espectro de infrarrojo muestra las bandas características atribuibles a la estructura propuesta, figura 3.2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

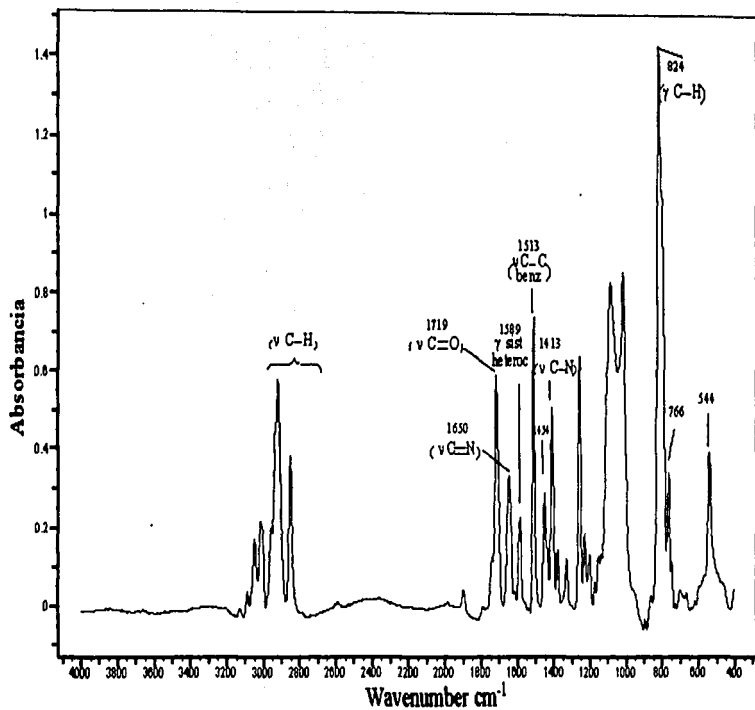


FIGURA 3.2 Espectro de IR de PPX-Malepiperona

Tabla 8. Señales en IR PPX-Maleiperinona.

SEÑAL cm^{-1}	ATRIBUIBLE	ENLACE	COMPUESTO
1719	v	C=O	Maleiperinona
1650	v	C=N	Maleiperinona
1589	γ	Anillo heterocíclico	Maleiperinona
1513	v	C-C benz.	PPX
1454			Maleiperinona
1413	v	C-N	Maleiperinona
824	γ	C-H	PPX
766			Maleiperinona
544			PPX

Además de la caracterización por infrarrojo, se obtuvo el espectro de absorción en Uv-Visible, figura 3.3, y el análisis elemental para cuantificar la cantidad de maleiperinona insertada en el polímero.

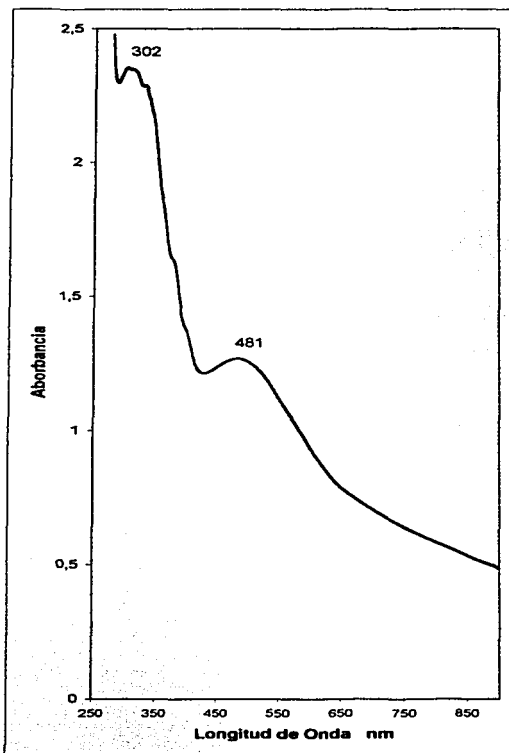


FIGURA 3.3 Espectro de UV-Vis de PPX-Maleiperinona.

Al comparar el espectro de Uv-visible con el del polímero puro se puede observar la presencia de dos nuevos máximos de absorción en 302 y 481 correspondientes al agregado.

Es importante mencionar que hacer un balance de materia no tiene ningún sentido, existen fundamentalmente dos razones. En primer lugar, al final de la reacción las cantidades alimentadas no sufren un cambio que sea notable en el orden de diez milésimas de gramo, en el tiempo de reacción, el cual es corto ya que el objetivo es obtener nanocompuestos. La segunda está dada por el proceso de CVD, el cual difunde los reactivos en todo el reactor y no sólo sobre el sustrato donde crece la película. Sin embargo es posible conocer la proporción en que los reactivos se encuentran en el material polimérico como se verá a continuación.

La determinación de la cantidad de maleiperinona presente en el polímero se llevo a cabo por espectroscopia Uv-visible haciendo uso de la ecuación de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción, con un valor de $6300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ reportado en la literatura, l es el espesor de la celda en centímetros y C es la concentración en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Estos resultados fueron comprobados a través de un análisis de elementos químico. La relación molecular que guarda la maleiperinona con respecto al PPX es de 1/14.

Estos resultados permiten afirmar que la maleiperinona se encuentra interactuando con el polímero, pero ¿cómo es esta interacción? ¿La maleiperinona es parte de la cadena, es un copolímero, o se encuentra capturada en la matriz polimérica del PPX?

Con el objetivo de conocer esta interacción se hizo una extracción tipo Soxhlet. Después de 24 horas en reflujo continuo en THF se caracterizó el material polimérico por FTIR, UV-Vis, análisis químico de microscopia electrónica de barrido(SEM) que también permitió conocer la topografía de la muestra antes y después de la extracción. A continuación se muestran los espectros de FTIR y UV-Vis, los cuales presentan los cambios producidos en el compuesto por el proceso de extracción. Véase figuras 3.4 y 3.5 respectivamente.

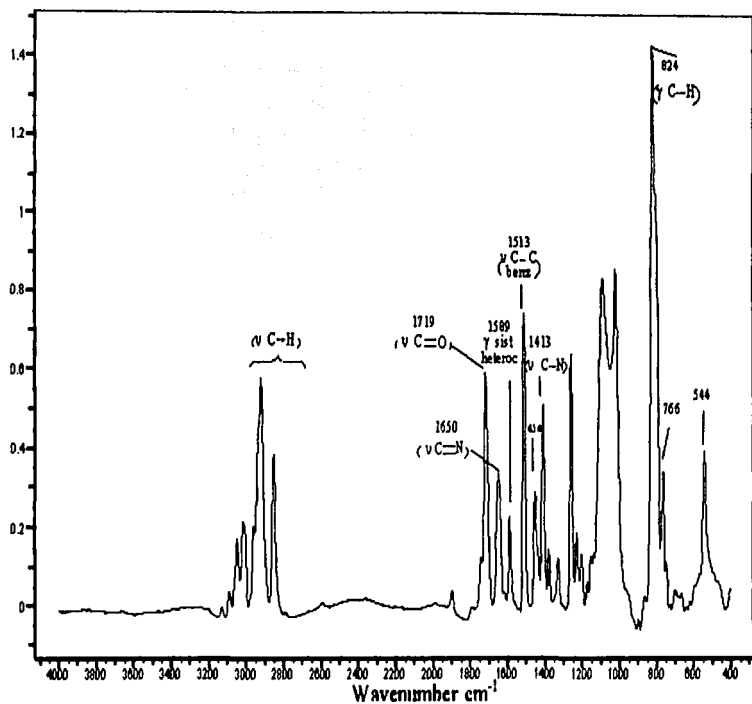


FIGURA 3.4 Espectro de IR de PPX-Maleiperinona después de Extracción.

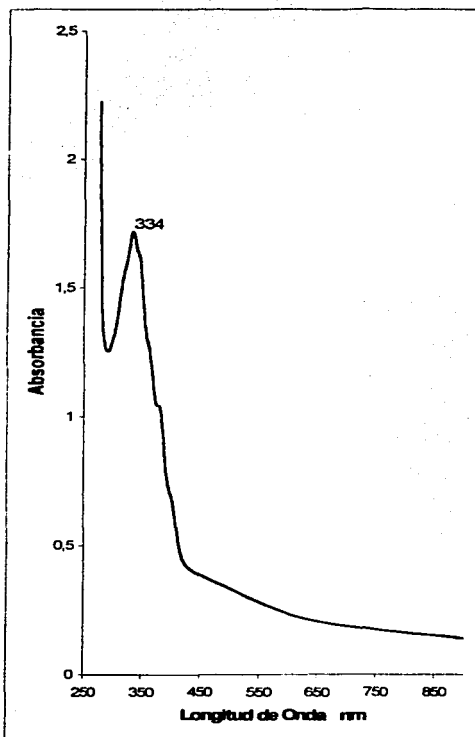


FIGURA 3.5 Espectro de UV- Vis de PPX- Maleiperinona Después de extracción.

Físicamente la película disminuyó dramáticamente su coloración, figura 3.6. Tanto el espectro de IR como el UV-Vis muestran cambios notables que se presentan en las figuras 3.7 y 3.8 respectivamente.

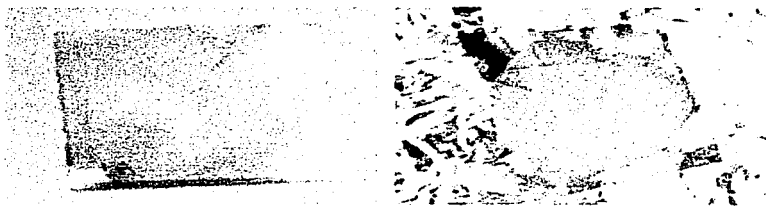


FIGURA 3.6 Películas PPX-Maleiperinona después de extracción, la primera en soporte de cuarzo y la segunda sin soporte en marco de aluminio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

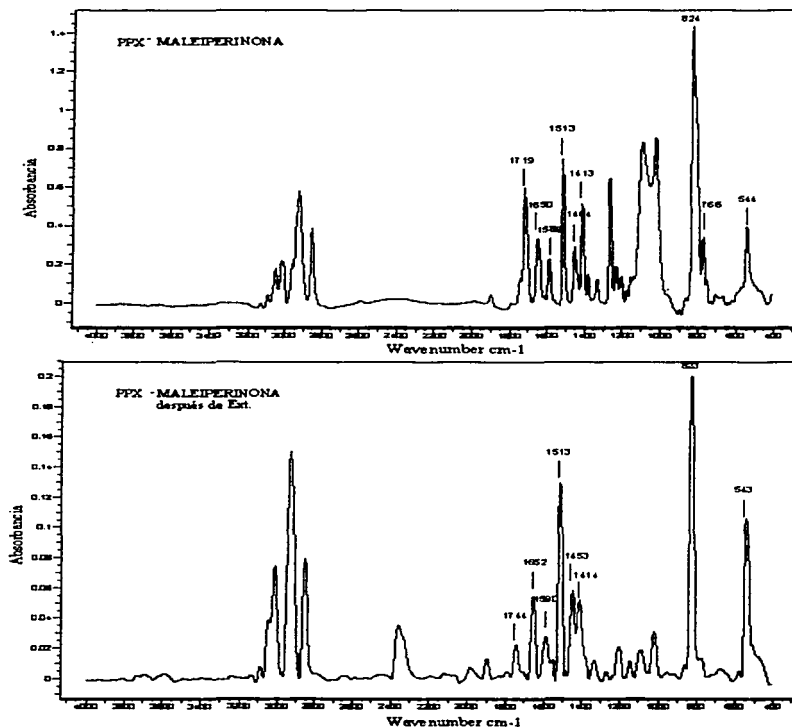


FIGURA 3.7 Espectro de IR Comparativo de PPX-Maleiperinona antes y después de Extracción.

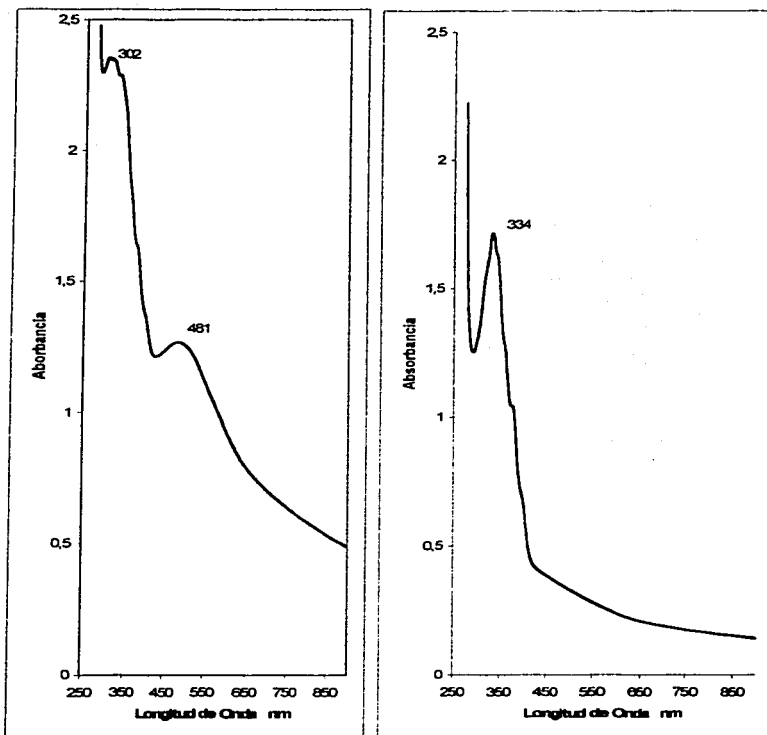


FIGURA 3.8 Espectro de UV-Vis Comparativo de PPX-Maleiperinona antes y después de extracción.

El espectro de IR de la película después de la extracción, sigue presentando las señales de los grupos característicos de la maleiperinona, 1650, 1589, pero cambios importantes son visibles en las bandas de 1719, 1454 y 1413.

La banda en 1719 desapareció totalmente en su lugar se hizo visible un máximo en 1744 que estaba enmascarado por el primero. Este cambio es atribuido en la literatura a la apertura del doble enlace en el anillo de cinco miembros en la molécula de maleiperinona. La relación de proporción en las señales en 1413 y 1454, características de la maleiperinona, se ha invertido; este cambio puede ser atribuido a que estas señales enmascaraban las bandas en 1414 y 1453 típicas del PPX las cuales guardan una proporción contraria a las de maleiperinona.

El espectro de UV-Vis también presenta cambios importantes, la desaparición de la absorción en 480 nm y la aparición de una nueva absorción en 331 nm, atribuida en la literatura a la apertura del doble enlace presente en el anillo de cinco miembros de la maleiperinona.

Estos cambios en IR y UV-Vis antes y después de la extracción, nos indican que la maleiperinona está interactuando de dos maneras con el PPX: la mayor cantidad de maleiperinona se encuentra atrapada en forma de cristales en la matriz polimérica y una cantidad menor de ésta, forma parte de la cadena. Dado que la mayor parte de maleiperinona está en forma de cristales sus señales tanto en IR como en UV enmascararán las bandas del copolímero. Al copolimerizar la maleiperinona con p-xilileno, las características espectroscópicas de la primera cambian como consecuencia de la apertura del doble enlace en su anillo de cinco miembros, figura 3.9.

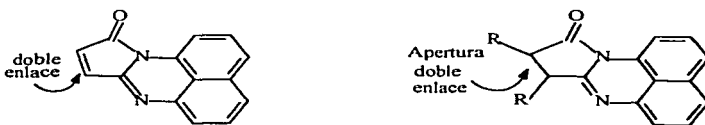


FIGURA 3.9 Maleiperinona antes y después de copolimerizar.

Las fotografías superficiales por SEM de la película antes y después de la extracción muestran también diferencias, figura 3.10. Antes de la extracción, la presencia de cristales es totalmente notable. Por lo contrario después de la extracción no es posible ver el agregado.



FIGURA 3.10 Fotografías de PPX-Maleiperinona en SEM antes y después de extracción, respectivamente

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El análisis de elementos muestra una disminución de 3 veces la cantidad de Nitrógeno(N) con respecto a la cantidad de N antes de la extracción. Aproximadamente la relación entre la maleiperinona y el p-xilileno en la cadena es de 1/35.

La diferencia de reactividad de los monómeros provoca que la cantidad incorporada del cromóforo no sea representativa de las cantidades de reactivos adicionadas, lo cual dificulta el control sobre el contenido del colorante en el copolímero ya que el primero no participa en la copolimerización o sólo reacciona parcialmente. Se creé que la estabilidad del radical libre de la maleiperinona inhibe la copolimerización²⁴.

Prueba contunde de que la maleiperinona se encuentra formando parte de la cadena del copolímero, es los espectros de excitación y emisión de la película antes y después de la extracción, figuras 3.11 y 3.12.

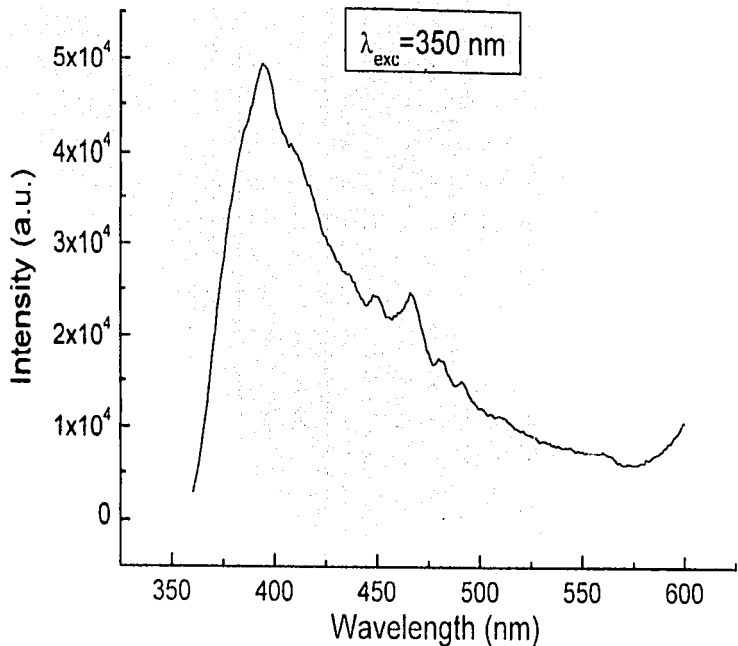


FIGURA 3.11 Espectro de Excitación de PPX- Maleiperinona antes de Extracción.

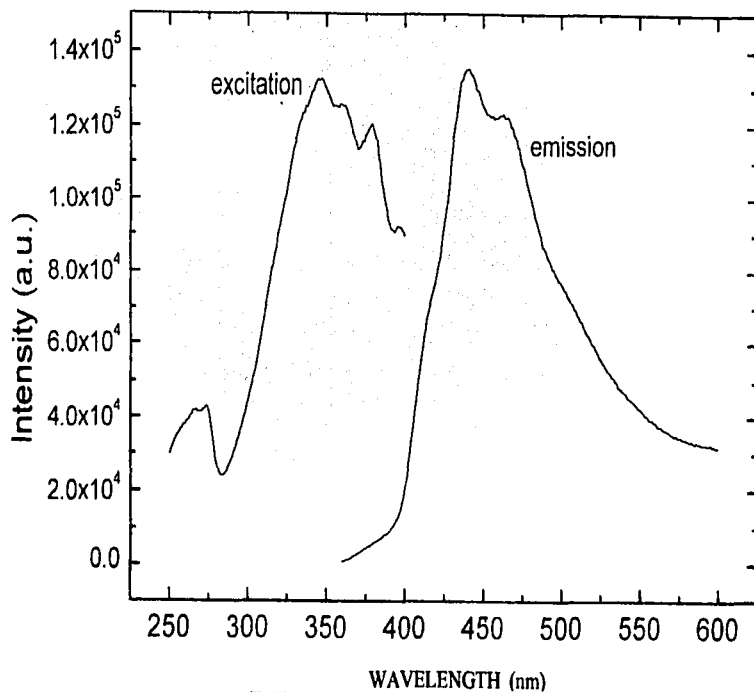


FIGURA 3.12 Espectro de Emisión de PPX- Malepiperinona después de Extracción.

La película después de extracción emite radiación en 442 y 460 nm al ser excitados con luz ultravioleta. El fenómeno de fotoluminiscencia no se observa en la película antes de la extracción, por lo que la propiedad luminiscente se atribuye a la apertura del doble enlace durante la copolimerización; puesto que se sabe que ni el cromóforo ni el PPX son fotoluminiscentes fotoluminiscencia.

SISTEMA POLI-P-XILILENO-MAGNESIO.

Tal como se explico anteriormente para la obtención de las condiciones de codeposición del sistema di-p-xilileno/Maleiperinona se procedió para el sistema di-p-xilileno /Magnesio.

Las condiciones establecidas para DPX en la síntesis del polímero puro, se mantuvieron en el nuevo sistema de codeposición. Así bajo estas condiciones de presión de alto vacío, 1.0 E-3 torrs, la temperatura de sublimación para la obtención de vapores de magnesio fue de 550° C. Se observo que está temperatura es muy sensible al cambio de presión del sistema, así si la presión sube en un orden de milésimas, la temperatura de sublimación también aumenta alrededor de 50 a 80° C.

Como en el caso de la maleiperinona fue necesario el uso de una cinta de calentamiento para lograr que los vapores de Mg llegaran a la zona de codeposición. La temperatura de la cinta de calentamiento fue de 150° C.

El primer cambio notable en la película obtenida de PPX-Mg con respecto a la del polímero puro es una ligera coloración café que aumenta de manera paralela al crecimiento de la película. Pero está coloración desaparece cuando el crecimiento de la película concluye. Al final, la película presenta una muy ligera coloración amarilla apenas perceptible al ojo humano.

El espectro de infrarrojo muestra las bandas del polímero que se conocen, además aparecieron nuevas bandas, 1606 cm^{-1} , banda que la literatura^{7, 17} atribuye a la existencia de benzenos para-di-sustituídos, estas dos sustituciones son diferentes y en este caso corresponden a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y CH_2-Mg .

Como en el caso del espectro de IR de la película de PPX-Maleiperinona, las señales en 1452 y 1417 cm^{-1} muestran una proporción inversa a la del polímero puro. Esto es como consecuencia de la presencia de σ complejos. Otra nueva señal en 417 cm^{-1} , la cual en la literatura se asigna a un estiramiento del enlace $\text{Mg}-\text{C}^{17}$, lo que permite comprobar la presencia de Mg. Véase figura 3.13 y 3.14.

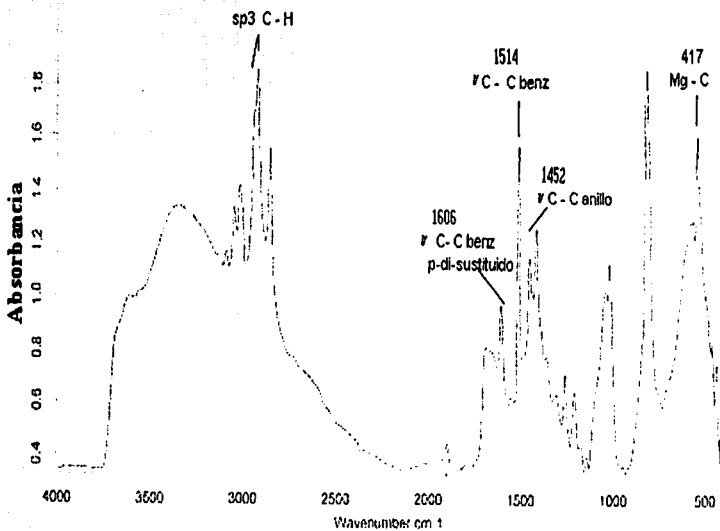


FIGURA 3.13 Espectro de IR de PPX-Mg

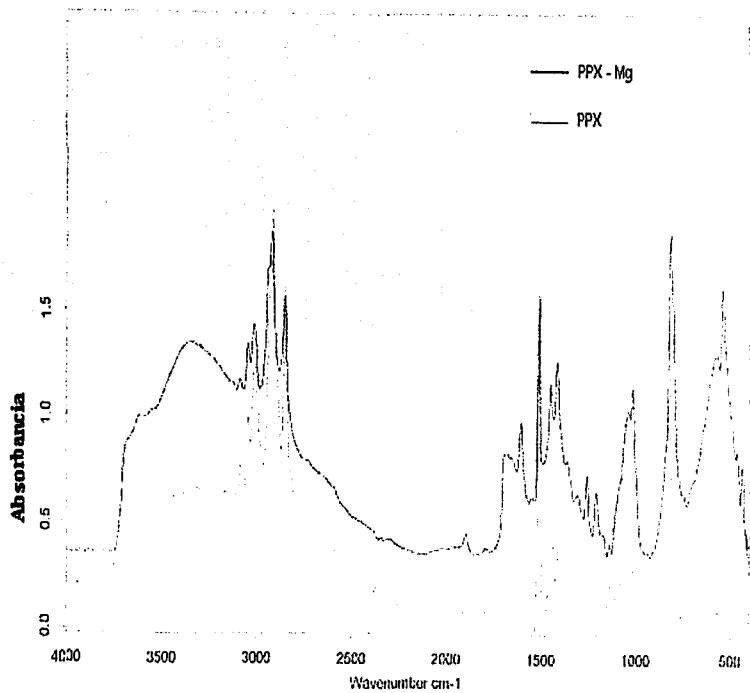


FIGURA 3.14 Espectro de IR comparativo PPX - Mg / PPX.

También el espectro de UV presenta dos nuevas absorciones en 321 nm y 336 nm, aunque son débiles permiten comprobar la existencia del Mg. Después de 48 horas de almacenamiento estas señales desaparecen. Véase figura 3.15 y 3.16.

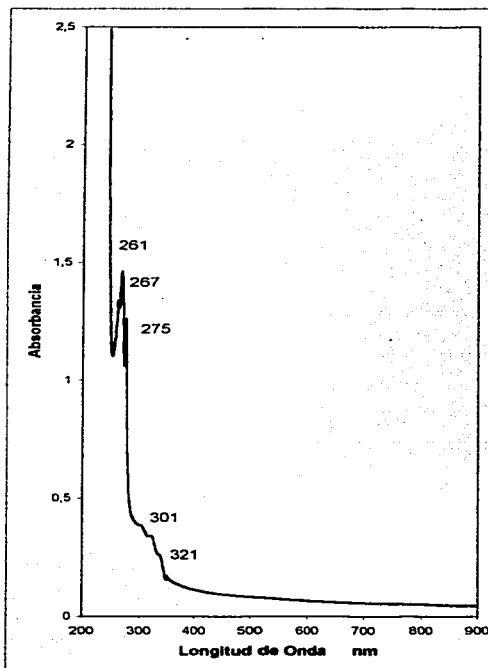


FIGURA 3.15 Espectro de UV- Vis de PPX-Mg.

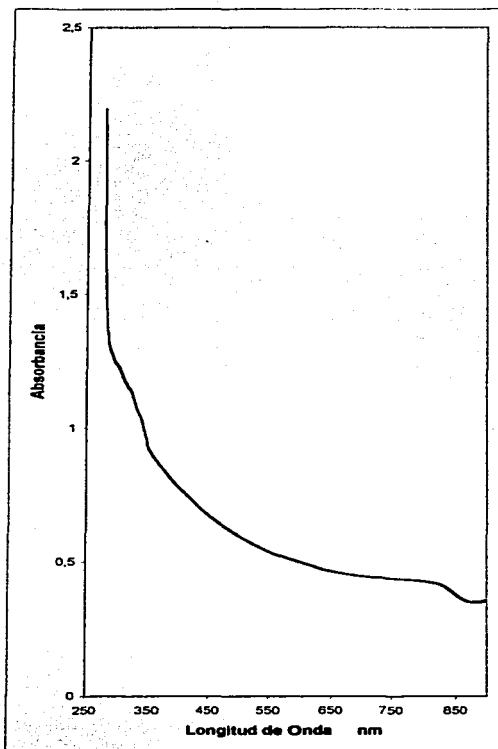


FIGURA 3.16 Espectro de UV-Vis de PPX-Mg después de 48 horas de almacenamiento.

El espectro de infrarrojo de la misma película después de 48 horas de almacenamiento también presenta cambios. La banda en 1606 disminuye dramáticamente, también se observa un cambio en la proporción de los máximos 1452 y 1417, pero no tan visible como la disminución de la primera, esto puede ser atribuido a la destrucción de los enlaces químicos del polímero-Mg, donde este último queda atrapado dentro de la matriz polimérica en forma de cúmulos. Después de una semana de almacenamiento no se observa cambio alguno con respecto a los espectros tomados después de 48 horas de almacenamiento. Véase figura 3.17.

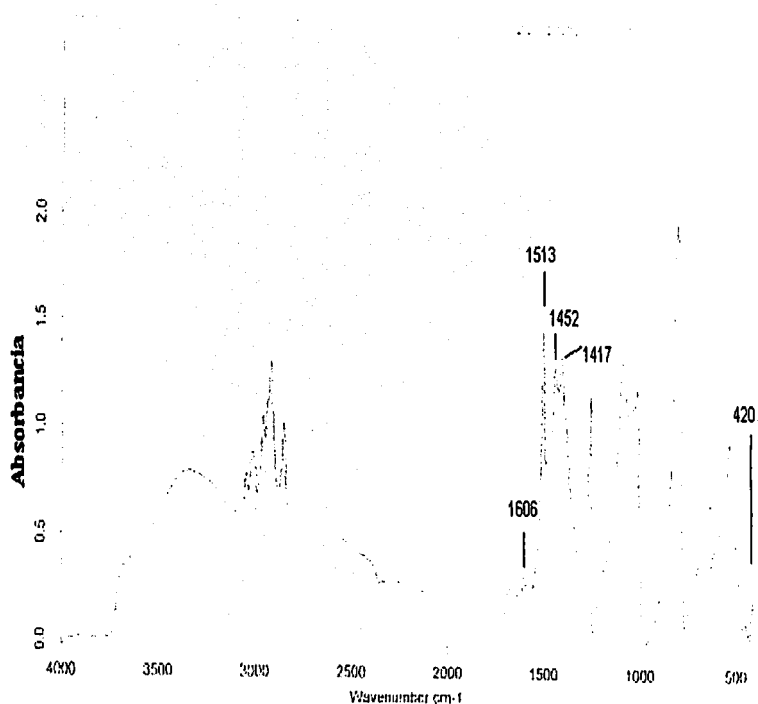


FIGURA 3.17 Espectro de IR de PPX-Mg después de 48 horas de almacenamiento.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se valoró la posibilidad de producir y modificar películas de poli-p-xilileno por inserción del cromóforo heterocíclico, maleiperinona; y por inserción de cúmulos de Magnesio. Los resultados obtenidos permiten evaluar la efectividad del método de co-deposición química de vapores para la modificación de otros parilenos y para la inserción de materiales de naturaleza diversa en la matriz polimérica.

En la primera parte del trabajo se desarrolló la síntesis de películas coloridas o fluorescentes, las cuales contienen una estructura heterocíclica con un doble enlace que puede participar en la reacción de copolimerización. De esta primera parte se concluye que:

Es posible obtener compuestos poliméricos intrínsecamente coloridos o luminiscentes mediante la co-deposición del p-xilileno y la maleiperinona. Este proceso de co-deposición produce películas de p-xilileno coloridas que después de una extracción tipo Soxhlet presentan fluorescencia y en las cuales la coloración ha disminuido drásticamente.

La diferencia de reactividad entre el p-xilileno y el cromóforo tanto como la estabilidad del radical libre de este último, la cual se creó actúa como una trampa de radicales libres disminuye la cantidad de la Maleiperinona presente en el copolímero.

Las propiedades de los materiales obtenidos determinarán sus aplicaciones. Cuando la coloración es importante como en la industria cosmética y textil, el uso del material polimérico primario, película de PPX-Maleiperinona, es recomendable. En cambio, cuando la coloración no sea requisito indispensable y la propiedad buscada sea la luminiscencia por ejemplo en la industria óptica y opto-electrónica el material polimérico final, película de PPX- Maleiperinona con tratamiento de extracción, deberá ser elegido.

La incorporación de la maleiperinona a la cadena polimérica es un gran logro ya que, esto disminuye dramáticamente su toxicidad comparada con la toxicidad de su forma libre.

Todo lo anterior comprueba la hipótesis que el producto de la polimerización por co-deposición química de vapores del para-xilileno con el cromóforo heterocíclico, maleiperinona, es un copolímero que presenta luminiscencia y color; pero también produce un compuesto donde la maleiperinona está presente en mayor cantidad en forma de cristales en la matriz polimérica. Este compuesto enmascara las propiedades del copolímero, las

cuales sólo aparecen después del proceso de extracción, el cual también produce una disminución considerable en la coloración del compuesto polimérico.

En la segunda parte de este trabajo se sintetizó un material polimérico contenido metal, donde el Magnesio presentaba interacciones con el polímero, atribuidas a que el Mg forma parte de la cadena del polímero formando enlaces tipo σ con el Carbono. El análisis por espectroscopia IR y UV-Vis, muestra que estos enlaces se degradan con el tiempo, ya que las señales atribuidas a estas interacciones tienden a desaparecer con el paso del tiempo. Pero el metal permanece en la matriz polimérica en forma de cúmulos.

Con respecto a la hipótesis planteada, se puede concluir que ciertamente el compuesto polimérico sufre un cambio inicial, pero después el compuesto es estable con el tiempo, es decir los cúmulos permanecen en el polímero y por lo tanto las propiedades características de este agregado permanecen. Se debe señalar que lo que se buscaba al agregar los vapores del metal era obtener las características de los cúmulos.

Finalmente la posibilidad de sintetizar polímeros con una coloración o fluorescencia intrínseca en un solo paso fue comprobada, esto implica un amplio campo de aplicaciones potenciales para estos materiales. Esto crea la necesidad de ampliar el número de estos polímeros, así la familia de parileno, del cual forma parte el p-xilileno, es una propuesta totalmente factible, dado que esta familia polimeriza por el mismo proceso.

REFERENCIAS

REFERENCIAS.

- 1.- M.Szwarc, Polym. Eng. Sci; 16,473(1976)
- 2.- Alexandrova L; Vera-Graziano R. In:Salamone JC, editor. Polymeric Materials Enciclopedia, vol.9 Boca Raton, FL::CRC Press, 1996.p. 7180-9
- 3.- Gorham, W.F. J. Polym. Sci. 1966,A-1; 4(2), 3027
- 4.- Gorham, W.F. (Union Carbide Cor.), U.S. Patent 3 342 754, September 19, 1967.
- 5.- Cram D. J. and Allinger N., J. Am. Chem. Soc; 77, 6289 (1955).
- 6.- Fawcett F. S.(E.I. Du pont de Nemours & Co.),U.S. Pat. 2,757,146 (July 31, 1956).
- 7.- Espinosa E; 2001, Sintesis y caracterización de materiales poliméricos nanocompuestos contenido metal. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
- 8.- Stevens M. P.1999, Polymer Chemistry, 3ra ed; Oxford University Press.
- 9.- Errede L. A. and Szwarc M., Quart. Rev. (London), 12, 301 (1958).
- 10.- Fortin, J. B and Lu, T. M. Chem. Mater 2002,14(5), 1945.
- 11.- Beach, W. F. Macromolecules 1978, 11 (1), 72.
- 12.- Choy K.L.In: Singh N.H., editor. Handbook of nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 1 San Diego, FL::Academic Press,2000.p.534-574
- 13.- Yang G. R; Ganguli S. J. of Cryst. Growth; 183 (1998) 385-90.
- 14.- Kubo S, Wunderlich B. J. Polym. Sci; 1972;10 (1972) 1949-66.
- 15.- Williams, D. J.; Pearson, J. M.; Levy, M. J. Am. Chem. Soc. 1970,92,1436
- 16.- Errede, L. A.; Hoyt, J. M. J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 436 and 5218
- 17.- Alexandrova, L. Sansores, E. Martinez E. Espinoza R.E. Gerasimov G. Polymer 2001; 42 (2001) 273
- 18.- Nikolaeva E. V. Ozerin A.E. Grigoriev E. I. Chvalun S. N. Gerasimov G. N Trakhtenberg L.I. Mat. Sci. & Eng C 8-9 (1999) 217-223
- 19.- Beach W.F.; Lee, C.; Basset, D. R.; Austin, T.M.; Olson, R. In Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng., 17, 2nd ed.; Wiley: New York; 1989.
- 20.- Brown, C. J. Chem Soc. 1943,3265.
- 21.- Shief, C.; McNally, D.C.; Boyd, R. H. Tetrahedron 1969, 25(17),3653.
- 22.- Miller, K. J.; Hollinger, H. b.; Grebowic, J.; Wunderlich, B. Macromolecules 1990, 23, 3885.
- 23.- Gorham, W.F. (to Union Carbide Corp) U.S. Patent 3 288 728, November 29, 1966.
- 24.- Granados S., 2002, Inserción Química de Cromóforos luminiscentes a poliolefinas. Tesis de Maestría, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- 25.-Barshkov N. N., et. Al., 1991, Chem. Fibers, 1,44.
- 26.-Konstantinova T. N., Grabchev I., 1997, Polymer International, 43, 39.
- 27.-Salome, Enciclopedia of Polymeric Materials, Vol 3, 746-758.
- 28.-Allen G. A., Kuhn H. H., 1970, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience Publishers, Vol 15, 314-319.
- 29.-Lahann J; Langer R. Macromolecules 2002; 35(11) 4380-4386

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA