

00521
159



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
NUEVOS POLIMEROS FLUORADOS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE FERNANDO TAPIA SALAZAR



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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	Dr. J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal	Dra. S. Guillermina Burillo Amezcuea.
Secretario	Dr. Emilio Bucio Carrillo.
1er. Suplente	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
2do. Suplente	Dra. Silvia Mendoza Arellano.

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLO EN :

**EL LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM
EL LABORATORIO VAN DE GRAAFF
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
EL LABORATORIO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM**

ASESOR DEL TEMA

Emilio Bucio Carrillo

Dr. EMILIO BUCIO CARRILLO

SUPERVISOR TÉCNICO

Esbaide Adem

M. EN C. ESBAIDE ADEM CHAHIN

SUSTENTANTE.

José Fernando Tapia Salazar

JOSÉ FERNANDO TAPIA SALAZAR

Dedicatorias :

A mi muy querida madre María Guadalupe Salazar Peraza : por creer en mí, por todo el amor que me has brindado en toda mi vida, de verdad me haces sentir una persona muy especial y muy querida. Gracias por tu paciencia y por ser un ejemplo de tenacidad y nobleza, pero sobre todo gracias por ser mi madre y por haber estado siempre conmigo en los momentos más felices y tristes de mi vida.

A mi padre y mejor amigo Teodoro Tapia Zaleta : por su gran apoyo en todos los aspectos, no sólo has sido un excelente padre, si no que llegaste a convertirme en mi mejor amigo, gracias por entenderme y tenerme paciencia. Siempre has sido mi ejemplo y espero algún día poder llegar a convertirme en una persona como tú y llegar a tener tu honestidad e inteligencia que posees,

A mi querido hermano Juan Francisco Tapia Salazar : por haberme protegido, por haberme enseñado tantas cosas y compartir conmigo tus experiencias, has sido para mí un ejemplo a seguir, siempre has sido una de las personas que más he admirado, por enseñarme a defender mis ideales, por ser junto con mi padre las personas más fuertes e inteligentes que conozco.

A Don Teodoro Tapia Martínez (in memoriam) : por haber sido una persona increíble y haber creído en mí desde pequeño, por recordar y hacer mis cumpleaños especiales e inolvidables, por lo que esta tesis quiero dedicársela especialmente a ti. Sé que el día de mi examen estarás ahí apoyándome como lo hiciste a lo largo de toda mi vida, gracias. .

A mis otros abuelos Glafira, Geneveva y Macario : por el apoyo incondicional y por hacer mi infancia tan feliz, quiero agradecerles todos los sacrificios que han hecho por mí y mi hermano, por haber criado excelentes personas como también mis padres.

A mi novia Sandra Edith Almeida Carvajal: por ser tan linda conmigo, llegaste en un momento clave en mi vida y le diste un gran sentido; por todo tu apoyo en todos los aspectos, por ser mi amiga y compartir conmigo tus penas y alegrías; has brindado a mi vida demasiada felicidad, gracias por estar conmigo y dejarme entrar en tu corazón.

A mis tíos y primos Tapia y Salazar. ¡GRACIAS FAMILIA!

Agradecimientos :

A la Dra. Guillermina Burillo y Dr. Emilio Bucio por haberme aceptado como su estudiante y por compartir conmigo algo de su gran experiencia en el área de investigación.

Al Ing. Gerardo Cedillo por su apoyo en la parte de Cromatografía de Permeación en Gel y Resonancia Magnética Nuclear y por sus opiniones las cuales aprecio mucho.

A la M. en C. Esbaide Adem, al Ing. Margarito Vázquez y al Sr. Antonio Ramírez por su colaboración en la irradiación de las películas poliméricas en el Instituto de Física..

A la Dra. Susana Castillo por su trabajo en seminarios, ya que considero me ayudaron en mi preparación .

A la M. en C. Natalia Elvira de la Torre Aceves, gracias por su paciencia, por sus enseñanzas y consejos.

Al Sr. Salvador Ham por la elaboración del reactor en el cual trabajé.

A la Srita. Berta Milla por su cooperación en el área administrativa.

Al Sr. Saúl Trujillo por su excelente ayuda y desempeño en el laboratorio.

A mis amigos Lizbeth Alvarado, Norma Díaz y Yasser Márquez, gracias por haber estado conmigo en a lo largo de esta carrera, por su apoyo y consejos.

Gracias a la amistad de : Mario, Miriam, Andrea, Carlos, Enrique, Alonso, Chow, Maruri, Beto, Edgar, Memo, Isaac, Xelwa, Danny, Omar, Arcelia, Manto, Chano, Marisa, Plutarco, Reagan, Chantal, Itzel Lopez, Itzel Patiño, Roberto, Hiram, Antonio, Humberto, Tafolla, Fulgencio, Aurelio, Came, Yoe, Christian, Giovanni, Raúl, Carlos (QA), Susana, Yaraceth, Josúe, Daniel (metal) y demás compañeros de la Facultad.

A David Ruiz, Oscar Muñoz, Oscar y Felipe Anzaldo, Martín (Cd. Victoria) también por su ayuda a lo largo de toda la carrera.

A mis amigos de Poza Rica Ver : David, Arturo, Amairani, Demian, Yeyis, Luciana, Beto, Froylan, Hiram Abif, Ricardo "güero", Alma, Pili, Bruno, Nino, Edgar "pequeño", Juan.

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO I.	
INTRODUCCIÓN.	4
CAPÍTULO II.	
OBJETIVOS.	6
CAPÍTULO III.	
GENERALIDADES.	8
III.1. Concepto de polímero y su clasificación.	9
III.1.1. Clasificación de polímeros.	10
III.2. Propiedades de los polímeros.	11
III.3. Policondensación.	13
III.3.1. Cinética de polimerización.	14
III.3.2. Tipos de policondensaciones.	17
III.3.2.1. Policondensación en solución.	17
III.3.2.2. Policondensación interfacial.	17
III.4. Sustitución nucleofílica aromática.	18
III.4.1. Reactividades relativas de los halógenos en las sustituciones nucleofílicas.	22
III.5. Técnicas de caracterización.	23
III.5.1. Cromatografía de Permeación en Gel.(GPC).	23
III.5.2. Viscosimetría.	24
III.5.3. Análisis Térmico.	26
III.5.4. Espectroscopia de Infrarrojo.(IR).	28
III.5.4.1. Interpretación de los espectros de infrarrojo.	30
III.5.5. Resonancia Magnética Nuclear.(RMN).	31
III.5.5.1. Desplazamientos químicos.	34
III.6. Radiactividad.	35
III.6.1. Radiación α .	35
III.6.2. Radiación β .	35
III.6.3. Neutrones.	36

III.6.4.Rayos γ .	36
III.6.5.Irradiación de polímeros.	36
III.6.5.1. Entrecruzamiento y degradación.	36
III.6.5.2. Degradación de polímeros.	37
III.6.5.3. Resistencia a la radiación de polímeros y materiales poliméricos.	38
III.6.5.4. Principios de incremento de la resistencia a la radiación. Protección a la radiación.	39
III.6.5.5. Efecto esponja.	40
III.6.5.6. Radiación química de fluoropolímeros.	40
III.6.5.7. Diferencias fundamentales entre la radiación química de fluoropolímeros y sus hidrocarburos análogos.	42
III.6.5.8. Resistencia a la radiación de algunos polímeros fluorados.	42
III.7. Acelerador Van de Graaff para electrones (2MeV).	43
III.7.1. Características.	43
III.7.2. Funcionamiento.	45
CAPÍTULO IV.	
MECANISMO DE REACCIÓN.	48
IV.1. Mecanismo de reacción.	49
IV.2. Formación de los iones fenóxicos.	49
IV.2.1. Propiedades de los bisfenoles para la formación de la sal.	50
IV.3. Polimerización por el mecanismo de sustitución nucleofílica aromática.	51
CAPÍTULO V.	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	52
V.1. Caracterización del monómero 12-FFBE.	53
V.1.1. Purificación del monómero 12-FFBE.	53
V.1.2. Determinación del punto de fusión.	54
V.1.3. Determinación de la estructura del monómero 12-FFBE.	56
V.2. Síntesis del monómero 12-FFBE con diferentes bisfenoles.	56
V.2.1. Diseño del equipo.	57
V.2.2. Procedimiento de la síntesis del monómero 12-FFBE con diferentes bisfenoles.	58
V.2.3. Formación de películas.	59
V.2.4. Caracterización de las películas poliméricas obtenidas.	59
V.3. Irradiación de las películas poliméricas obtenidas.	60
V.3.1. Caracterización de las películas poliméricas irradiadas.	60

CAPÍTULO VI.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

61

CAPÍTULO VII.

CONCLUSIONES.

82

BIBLIOGRAFÍA.

85

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

La industria de los fluoropolímeros debe su inicio a un accidente en los laboratorios Dupont Jackson en 1938. Roy Plunckett estaba tratando de preparar nuevos gases refrigerantes de tetrafluoroetileno (TFE). Sin embargo, una mañana cuando la válvula del cilindro casi lleno de TFE fue abierta, no salió gas. Después de darse cuenta que la válvula sí funcionaba, cortó el cilindro para abrirlo.

Lo que encontró fue la primera muestra de politetrafluoroetileno (PTFE), un polímero, el cual se convertiría en un material esencial en el mundo actual. Inicialmente no se conocían las aplicaciones de este nuevo material. Sin embargo, el proyecto Manhattan de la segunda guerra mundial requirió un material suficientemente resistente para la sustancia muy corrosiva UF₆, un intermediario en la producción de ²³⁵U rico en uranio.

El politetrafluoroetileno cubría esta necesidad, permitiendo el desarrollo de nuevos métodos de producción y procesamiento para el nuevo fluoroplástico. En 1946, el politetrafluoroetileno fue introducido al mercado con el nombre de teflón.

Este plástico, con sus sobresalientes propiedades químicas, eléctricas y de superficie, ganó una inmediata aceptación en el mercado. Desde entonces, otros fluoropolímeros han sido descubiertos y comercializados.

El flúor es uno de los elementos más reactivos, su alta reactividad permite obtener enlaces F-F bastante estables con otros elementos, en particular con el carbono. Una aplicación importante de dichos polímeros fluorinados es en la industria litográfica debido a su transparencia y baja constante dieléctrica, estos materiales son transparentes a 157 nm.

La demanda en el uso de materiales con alta estabilidad, es muy importante en la industria microelectrónica.

Estos materiales tienen un especial interés en la industria aeroespacial, debido a que presentan baja constante dieléctrica, son térmicamente estables y resistentes en ausencia de oxígeno. Un posible uso es el recubrimiento de cables empleados en los circuitos de los transbordadores espaciales.

Trabajos previos sobre estos materiales fueron estudiados durante el año 2002, en un proyecto para la NASA desarrollado en Southwest Texas State University, bajo la asesoría del Dr. John Fitch III y el Dr. Patiek Cassidy.

Sí bien es verdad que México no cuenta con una industria aeroespacial, el tipo de investigación que se proyecta para ser desarrollada en México con investigadores y estudiantes mexicanos, es en la dirección de opto-electrónica y en empleo de estos materiales como recubrimiento de cableado en fuentes de radiación.

C A P Í T U L O II
OBJETIVOS

OBJETIVOS.

- Obtención de polímeros de alta calidad con potenciales aplicaciones en la industria aeroespacial y electrónica.
- Caracterización del monómero 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorofenilmetoxi-2-propil)benzeno (12FFBE).
- Polimerización de 12FFBE con diferentes bisfenoles (bisfenol AF, bisfenol A, bifenol, bisfenol O y bisfenol F) mediante policondensación.
- Estudiar el efecto de la radiación en estas películas poliméricas.
- Caracterizar los polímeros antes y después de ser irradiados por los métodos de: Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Viscosidad inherente, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C , y ^{19}F

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C A P Í T U L O III
GENERALIDADES

GENERALIDADES.

III.1 Concepto de polímero y su clasificación.

Etimológicamente la palabra polímero está constituida por las raíces griegas poli, que significa muchos, y mero que significa parte; es decir, los polímeros son moléculas de alto peso molecular integradas por muchas partes o elementos unidos por un enlace covalente.

Otra definición general de polímeros es: a cualquier sustancia natural o sintética que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10,000, se le da el nombre de sustancia macromolecular o polímero

III.1.1 Clasificación de polímeros.

Los polímeros pueden clasificarse de diferentes maneras :

- En función de su origen.
- Por su comportamiento térmico mecánico.
- Por su composición química.
- Relación producto-costo.

En función de su origen se clasifican en :

- Naturales.
- Sintéticos.

Dentro del primer grupo se encuentran todos aquellos productos de los reinos vegetal, animal (polisacáridos, grasas, etc.) y mineral (grafito), así como productos derivados de ellos. En el segundo grupo se encuentran los productos derivados del petróleo, por ejemplo: polietileno (PE), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), nylon, etc.

Respecto al comportamiento térmico mecánico, los materiales plásticos se subdividen en:

- Termoplásticos.
- Termofijos.

Los primeros son aquellos materiales que pueden suavizarse, procesarse y reprocesarse mediante la aplicación de temperatura y presión, lo que permite darles la forma deseada. Cabe mencionar que más del 80% de los plásticos corresponden a este tipo. Por otra parte, existen materiales que no se transforman con la aplicación de calor y presión, ya que tienen estructuras reticulares que no se modifican por estos medios. En consecuencia estos polímeros deben formarse durante el proceso de polimerización, ejemplos de estos materiales son los fenol-formaldehído, epóxicos y hules vulcanizados.

Por su composición química los polímeros se agrupan de la siguiente manera :

- Poliolefinas. Polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutadieno (PB).
- Polímeros de cloruro de vinilo. Poli(cloruro de vinilo) no plastificado, PVC-U ó PVC rígido, poli(cloruro de vinilo) plastificado, PVC-P ó PVC flexible. Poli(cloruro de vinilideno) (PDVC). Poli(cloruro de vinilo clorado) (PVCC).
- Polímeros de estireno. Policestireno (PS), poli(butadieno-estireno) (SBR o HIPS), poli(acrilonitrilo-estireno-butadieno) (ABS).
- Polímeros fluorados. Poli(fluoruro de vinilo). Poli(difluoruro de vinilo) (PVDF). Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE). Poli(clorotrifluoroetileno) (PCTFE).
- Heteropolímeros. Poliamidas (PA), poli(óxido de metileno) (POM), policarbonatos (PC).

Además de estas clasificaciones existe una más que se basa en la relación "volumen de producción / costo"; en este caso se encuentran tres grandes grupos.

- Polímeros de gran tonelaje.
- Polímeros de ingeniería.
- Polímeros de especialidad.

Los plásticos de gran tonelaje son los polímeros básicos (también denominados "commodities") de gran volumen de consumo y de precio bajo; los principales son el polietileno, poliestireno y poli(cloruro de vinilo).

Por su parte los polímeros que se utilizan en ingeniería son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, con propiedades mecánicas altas aún a temperaturas superiores a 100°C, resistencia tensil por arriba de los 40 Mpa. (6000 psi) y con una relación (bajo volumen de producción / alto precio) que los diferencia de la (alto volumen / bajo precio) correspondiente a los polímeros de gran tonelaje.

El grupo de los plásticos de ingeniería está constituido por los cinco tipos siguientes:

- Poliacetales.
- Poliamidas.
- Policarbonato.
- Poliésteres.
- Poli(óxido de fenileno).

Se conocen como los "cinco grandes". Estos materiales compiten en propiedades y mercado, con otros polímeros al igual que con materiales no poliméricos principalmente metales como aluminio, acero rolado en frío, magnesio, zinc y latón.

III.2. Propiedades de los polímeros.

Cristalinidad.

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos.

En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento y lo pueden obtener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas.

En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y, además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas cristalitas.

Una sola macromolécula no cabría en uno de esos cristalitas, así que se dobla sobre ella misma y además puede extenderse a través de varios cristalitas como se muestra en la Fig. No 1.

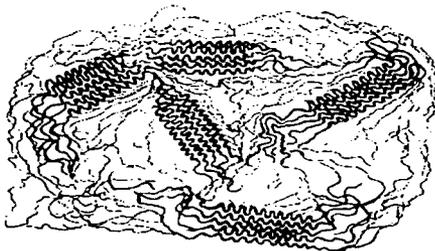


Fig. No. 1

En esta, se distinguen regiones de dos clases: las cristalinas, en las que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitas y otras regiones amorfas, en las que las cadenas se enmarañan en un completo desorden.

No existe ningún polímero que sea 100% cristalino, pero si hay polímeros que son completamente amorfos, como es el caso del poliestireno atáctico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Temperatura de transición vítrea (Tg) y Temperatura de fusión (Tm)

En el caso de los materiales poliméricos la Tg se entiende como la temperatura debajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo, y por arriba de la cual se comporta como un material elástico. Este concepto solo es aplicable a materiales amorfos, ya que si el polímero tiene un alto grado de cristalinidad, este cambio no puede ser apreciable.

La temperatura de fusión de un polímero depende del peso molecular, así como de parámetros termodinámicos. A temperaturas cercanas a Tm y mayores, las cadenas poliméricas ya se deslizan y se separan causando flujo viscoso irreversible. El material se comporta como un líquido muy viscoso. Entre Tg y Tm, el material es huloso porque las cadenas se enmarañan y eso dificulta su movimiento.

Distribución de pesos moleculares.

Una de las características de los polímeros es que son mezclas de cadenas de diferentes tamaños y, en consecuencia, tanto el grado de polimerización como el peso molecular son promedios.

Existe pues, una distribución de pesos moleculares para cada muestra :

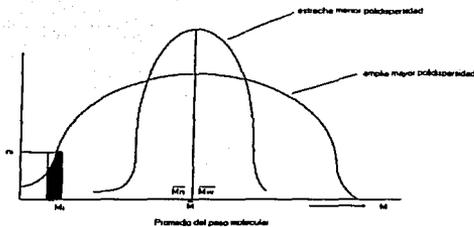
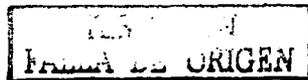


Fig. No.2

Distribución del peso molecular.

(n_i es el número de moléculas de peso molecular M_i para cada especie i).

$$M_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i}$$



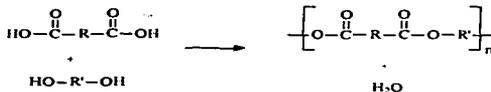
$$M_w = \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i}$$

$$w_i = n_i M_i$$

III.3. Policondensación.

Muchos polímeros naturales y algunos sintéticos se obtienen mediante reacciones de policondensación que se describe cinéticamente mediante el término de polimerización por reacción escalonada.

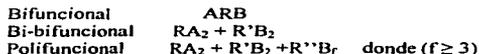
El primer polímero sintético, la Baquelita, se obtuvo mediante una reacción de policondensación del fenol con el formaldehído. Así mismo, la mayoría de los polímeros sintéticos que se utilizaban antes de la segunda guerra mundial eran también obtenidos de esta forma. La polimerización por condensación, contrariamente a los otros tipos, procede por una serie sucesiva de reacciones ordinarias de condensación entre monómeros polifuncionales; de ahí que se le llame polimerización por etapas (step polymerization). Por ejemplo, un poliéster se forma por sucesivas condensaciones entre un diol y un diácido con pérdida de una molécula de agua.



Estas reacciones continúan hasta que se agote uno de los dos reactivos. En este tipo de polimerización el peso molecular medio aumenta lentamente. Las policondensaciones se realizan en la práctica separando el producto de bajo peso molecular que se forma (generalmente agua, ácido clorhídrico, amoníaco, etc.) empleando calor y vacío en algunos casos o bien haciendo reaccionar el compuesto formado con algún otro reactivo químico.

Para que pueda tener lugar la policondensación, los dos monómeros deben ser por lo menos bifuncionales. Si ambos monómeros son bifuncionales obtenemos polímeros lineales, pero si los dos monómeros o uno de ellos es trifuncional o de una funcionalidad mayor, se obtendrá siempre polímeros ramificados.

Esto es, si A y B representan dos grupos funcionales que reaccionan y R, R' y R'', son los grupos a los que están adheridos, el sistema se puede representar en general como :



El tipo de producto formado en una polimerización se determina por la funcionalidad de los monómeros, es decir por el número promedio de grupos funcionales por molécula de monómero. Los monómeros monofuncionales sólo darán productos de bajo peso molecular. Los monómeros bifuncionales darán polímeros lineales y los monómeros polifuncionales producirán polímeros ramificados o entrecruzados (en tres dimensiones). Las propiedades de los polímeros lineales, ramificados y entrecruzados difieren grandemente.

Características de la polimerización por policondensación.

1. Cualesquiera de las dos especies puede reaccionar.
2. El monómero desaparece pronto en la reacción : a un grado de polimerización (DP) de 10 , menos del 1% de monómero está presente.
3. El peso molecular del polímero se incrementa continuamente a lo largo de la reacción .
4. Se requieren tiempos largos de reacción para obtener altos pesos moleculares.
5. En cualquier momento de la reacción, todas las especies están presentes en una distribución calculable.

III.3.1.Cinética de polimerización.

La cinética en este tipo de polimerización es más sencilla que la de poliadiación, dada la mayor simplicidad de la reacción. Hay que admitir el postulado, ampliamente comprobado, de igual reactividad (Hipótesis de Flory), según el cuál la reactividad de un grupo funcional es independiente del tamaño de la cadena al que pertenece. La cinética de policondensación resulta diferente dependiendo de que el catalizador sea uno de los propios monómeros o bien que se añada uno extremo. En el caso de que se añada un ácido fuerte (por ejemplo, ácido *p*-toluensulfónico) para catalizar la reacción de esterificación entre un diácido y un glicol, la velocidad del proceso viene dada por la ecuación :

$$-\frac{[COOH]}{dt} = k[COOH][OH] \dots\dots\dots(1)$$

Donde $[COOH]$ y $[OH]$ denotan la concentración de los grupos funcionales aún sin reaccionar, sea cual fuere la longitud de cadena y $k = k'$ [catalizador]; si se cumple que

$$[COOH] = [OH] = C \dots\dots\dots(2)$$

dado que se trata de una mezcla equimolecular, tenemos una reacción de segundo orden con las dos concentraciones iguales, y

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \dots\dots\dots(3)$$

de donde, integrando, se obtiene que

$$kt = \frac{1}{C} + \text{constante} \dots \dots \dots (4)$$

Si la mezcla no es equimolecular, entonces $[A]_0 \neq [B]_0$. En este caso la integración de la ecuación 1 da como resultado

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right) = kt \dots \dots \dots (5)$$

Sin embargo, en la práctica no es frecuente emplear mezclas no estequiométricas debido a su influencia en el peso molecular, puesto que se trata de un proceso en el que los dos monómeros se van incorporando alternativamente en el polímero.

Nos conviene ahora introducir el llamado grado de reacción, p , definido como la fracción de todos los grupos funcionales de una especie (por ejemplo, grupos ácidos) presentes que han sufrido reacción, y por lo tanto que han desaparecido, al cabo del tiempo t . Evidentemente p varía entre 0 y 1, si llamamos C_0 a la concentración inicial,

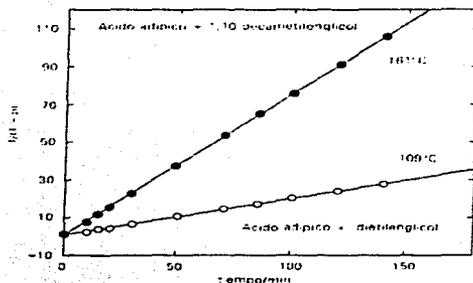
$$C = C_0(1-p) \dots \dots \dots (6)$$

Y, por lo tanto,

$$C_0 kt = \frac{1}{1-p} + \text{constante} \dots \dots \dots (7)$$

El parámetro p es accesible a medida experimental directa; al cabo de un cierto tiempo t detenemos la reacción (por ejemplo, por enfriamiento) y determinamos por valoración la cantidad $(1-p)$ como el número de carbonilos libres. Así, por ejemplo, en la Fig. No. 4 pueden verse los resultados obtenidos para los sistemas 1,10-decanetilenglicol/ácido adipico, catalizado por ácido *p*-toluensulfónico, a 161°C, y el dietilenglicol/ácido adipico, a 109°C. Como puede observarse, hemos representado $1/(1-p)$ en función del tiempo, obteniéndose una recta en ambos casos. Evidentemente la pendiente es igual a kC_0 y a igualdad de C_0 , debe ser menor cuanto más baja sea la temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Representación de $1/(1-p)$ en función del tiempo de reacción para las reacciones de policondensación del 1,10-decametilenglicol y el dietilenglicol con el ácido adipico, a 161 y 109°C, empleando como catalizador el ácido p-toluensulfónico.

En las reacciones entre un diácido y un diol en las que no se emplea ningún catalizador en la reacción; se ha encontrado experimentalmente que el diácido actúa como catalizador de la reacción. En este caso la velocidad de policondensación viene dada por la expresión

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] \dots\dots\dots(8)$$

Donde $[A]$ representa la concentración del diácido y $[B]$ la del diol. Si la mezcla es equimolar entonces $[A] = [B]$ y podemos escribir la ecuación anterior de la forma :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \dots\dots\dots(9)$$

Es decir, se obtiene una reacción de tercer orden, que integrada, teniendo en cuenta que $t = 0$ la concentración de $[A] = C = C_0$, entonces

$$2kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = \frac{1}{C^2} + constante \dots\dots\dots(10)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Si expresamos esta ecuación en función del parámetro , se obtiene fácilmente

$$2KC_0^2 kt = \frac{1}{(1-p)^2} + \text{constante} \dots\dots\dots(11)$$

La representación de $1/(1-p)^2$ en función del tiempo, t, debe dar una línea recta, cuya pendiente es igual a $2kC_0^2$. Esto nos permite calcular la constante de velocidad k, ya que conocemos la concentración inicial de cualquiera de los reactivos.

III.3.2. Tipos de policondensación.

Existen 2 tipos principales de vías de síntesis de policondensación que son :

- > Policondensación en solución.
- > Policondensación interfacial.

III.3.2.1. Policondensación en solución.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo en un disolvente el cual no reaccionará con alguno de los monómeros de la reacción de polimerización y deberá reunir las características adecuadas dependiendo del mecanismo de reacción.

La policondensación en solución a veces suele ser un proceso de equilibrio, con reacción normalmente forzada mediante la eliminación de los productos secundarios por destilación o por formación de sales con un base añadida.

La mayoría de las polimerizaciones en una solución se llevan a cabo a temperatura ambiente. La retención del disolvente es uno de los problemas, pero como la reacción se produce a temperaturas moderadas habrá muy pocas reacciones secundarias inducidas térmicamente. Las reacciones secundarias con el disolvente han sido problemáticas en algunos casos.

III.3.2.2 Policondensación interfacial.

Esta técnica de polimerización consiste básicamente en la reacción de monómeros disueltos en diferentes medios, los cuales son inmiscibles entre sí. La polimerización se realiza en la interfase de dos fases líquidas, una de tipo orgánico y la otra acuosa. La fase acuosa contiene un reactivo base de Lewis, por ejemplo una diamina, y la fase orgánica un ácido de Lewis tipo dicloruro de ácido. La reacción se produce a temperaturas bajas en la interfase, en donde precipita el polímero formado. La velocidad de polimerización está controlada por la difusión de los reactivos y se favorece en los sistemas agitados. La polimerización interfacial sigue un mecanismo diferente al de la polimerización por etapas normales. Los reactivos difunden hasta la interfase y allí reaccionan con el extremo reactivo del polímero ya formado.

Este método de polimerización tiene ventajas características. Así la pureza de los reactivos no es tan exigente como en las polimerizaciones en solución, no es necesario utilizar proporciones estequiométricas de ambos reactivos para obtener pesos moleculares elevados; también pueden utilizarse temperaturas bajas que evitan las reacciones secundarias en polímeros térmicamente inestables que contribuyen a obtener bajos pesos moleculares.

Sin embargo, las desventajas que presenta han dificultado el desarrollo comercial, siendo las más importantes el elevado costo de los reactivos y las grandes cantidades de disolvente orgánico que hay que utilizar. La polimerización interfacial puede utilizarse para obtener diversos polímeros, aunque los policarbonatos son los únicos que se obtienen a gran escala.

III.4. Sustitución Nucleofílica Aromática.

La sustitución electrofílica es la reacción más importante y útil de los anillos aromáticos. Sin embargo en ciertos casos la sustitución aromática también puede proceder por un mecanismo nucleofílico, aunque las sustituciones nucleofílicas no son características de todos los anillos aromáticos. Solo los halogenuros de arilo con sustituyente atrayente de electrones sufren sustitución nucleofílica aromática

Aunque parece similar a las reacciones de sustitución nucleofílica SN_1 y SN_2 de los halogenuros de alquilo, es de hecho muy diferente, dado que los halogenuros de arilo son inertes a la sustitución a través de los mecanismos SN_1 y SN_2 .

Los halogenuros de arilo no experimentan reacciones SN_1 debido a que los cationes arilo son relativamente inestables. Por tanto, la disociación de un halogenuro de arilo es energéticamente desfavorable y no ocurre con facilidad.



No ocurre la ionización;
por tanto, no hay reacción SN_1

Los halogenuros de arilo tampoco experimentan reacciones SN_2 , porque el átomo de carbono halosustituido está estéricamente protegido por el anillo aromático contra el ataque desde atrás. Para que un nucleófilo atacara un halogenuro de alquilo tendría que acercarse directamente a través del anillo aromático e invertir la configuración de éste, lo cual es imposible desde el punto de vista geométrico.

ESTE CON
FALLA DE ORIGEN

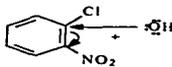


Así, las sustituciones nucleofílicas aromáticas proceden por el mecanismo de adición-eliminación que se muestra en la Fig. No.5 el nucleófilo atacante se une (adición) primero al halogenuro de arilo deficiente en electrones, formando un intermediario con carga negativa llamado complejo de Meisenheimer; después, en un segundo paso, se elimina el ion halogenuro.

La sustitución nucleofílica aromática ocurre sólo si el halobenceno tiene sustituyentes atrayentes de electrones en las posiciones orto, para o ambas; cuanto más sustituido esté, tanto más rápido procederá la reacción. Como se observa en la Fig. No.6, sólo los sustituyentes atrayentes de electrones en orto y para pueden estabilizar por resonancia al anión intermediario; un sustituyente en meta no proporciona tal estabilización por resonancia. Así el p-cloronitrobenzono y el o-cloronitrobenzono reaccionan con ion hidróxido a 130°C para formar los productos de sustitución, pero el m-cloronitrobenzono es inerte al ion hidróxido.

Obsérvese las características diferentes de la sustitución aromática, que dependen de si la ruta es electrofílica o nucleofílica. Los grupos electroatrayentes que desactivan a los anillos para la sustitución electrofílica (nitro, carbonilo, ciano, etc.) los activan para la sustitución nucleofílica. Más aún, estos grupos son orientadores meta en la sustitución electrofílica, pero son orientadores orto -para en la sustitución nucleofílica.

La adición nucleofílica del ion hidróxido al anillo aromático, deficiente en electrones, produce un carbanión intermediario estabilizado.



El carbanión intermediario experimenta eliminación del ion cloruro en un segundo paso, para formar el producto de sustitución.

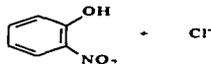


Fig. No.5 Mecanismo de la sustitución nucleofílica aromática.

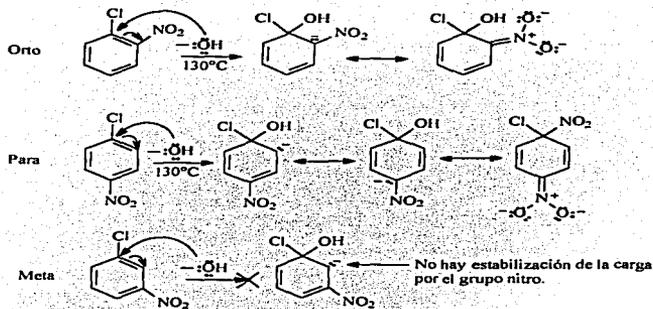


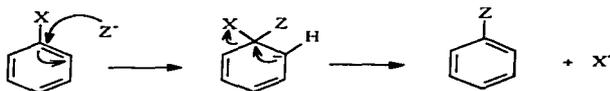
Fig. No.6 sustitución nucleofílica aromática en los nitrobenenos. Sólo reaccionan los isómeros orto y para.

El grupo activante debe estar en las posiciones orto o para, si está en la posición meta, posee muy poco efecto activante. El examen de las estructuras resonantes del intermedio explica el por qué:

La carga negativa no está deslocalizada en el átomo de carbono que lleva el grupo nitro en alguna de las estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia. Por tanto el nitro no ocupa una posición en la que pueda estabilizar la carga negativa del intermedio ni por resonancia.

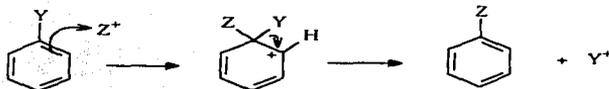
Las sustituciones nucleofílicas tienen mucho en común con las sustituciones aromáticas electrofílicas.

Sustitución aromática nucleofílica.



ESTE CON
FALLA DE ORIGEN

Sustitución aromática electrofílica.



Sin embargo, el efecto de un sustituyente, la naturaleza del grupo saliente y la del grupo atacante son totalmente opuestos en ambas sustituciones. En el primer caso Z- debe ser un nucleófilo y X- un excelente grupo saliente (uno que acepte gustoso la carga negativa). En el segundo caso, Z^+ e Y^+ tienen que ser electrófilos e Y^+ debe tener mayor tendencia a llevar carga positiva si la fuerza termodinámica que impulsa la reacción ha de actuar en la dirección apropiada. Los efectos activantes y orientadores de un sustituyente son opuestos en ambos casos. La sustitución nucleofílica requiere un intermedio dotado de una carga negativa. Un grupo con efectos $-I$ y $-R$ (como el $-NO_2$) situado en orto o en para con respecto a la posición atacada, estabilizará el intermedio y el anión a él conducente, por lo que tal grupo acelerará la reacción. En el caso electrofílico, la presencia de un grupo con efectos $-I$ y $-R$ (como el NO_2) desestabiliza el intermedio y su correspondiente estado de transición y retarda la reacción. La pérdida de estabilidad es más importante cuando el grupo está en orto o en para con respecto a la posición atacada. Si el grupo saliente es un protón, la sustitución electrofílica ocurrirá, como es típico, en la posición meta.

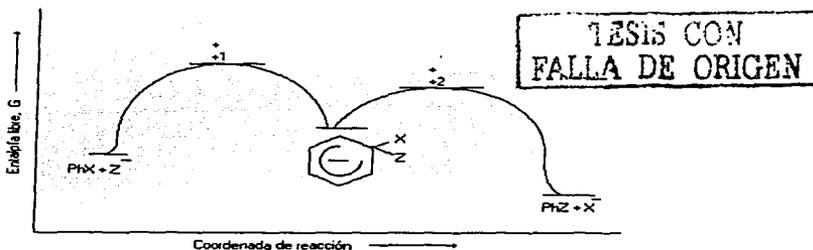


Fig. No.7 Diagrama de entalpía libre para una reacción típica de sustitución nucleofílica aromática

También podemos comparar y contrastar las reacciones de sustitución nucleofílica aromática y alifática. Esta última no implica un intermedio (SN_2) sino simplemente un estado de transición. La sustitución nucleofílica aromática, por el contrario, presenta un

intermedio y dos estados de transición (véase Fig. No.7) de los cuales el primero suele ser de energía más elevada:

III.4.1. Reactividades relativas de los halógenos en las sustituciones nucleofílicas.

La velocidad de la reacción suele estar determinada por la altura de la primera barrera más que por la segunda (Fig. No.7). En las reacciones de sustitución nucleofílica alifática, los halogenuros de alquilo reaccionan con los nucleófilos según el orden $R_I > R_{Br} > R_{Cl} > R_F$.

El enlace C-I es el más débil y el C-F el más fuerte, lo que está de acuerdo con la reactividad. El intervalo total de reactividades es muy grande viniendo a ser R_I del orden de un millón de veces más reactivo que R_F . En la sustitución aromática nucleofílica no se nota apenas diferencia de un halógeno a otro, como grupos salientes, puesto que el enlace C-X no se rompe en la etapa determinante de la velocidad. Por tanto, las diferencias de velocidad entre ArI y ArF suelen ser pequeñas, de un factor de diez o menores. Lo que es más interesante es que el fluoruro reacciona más aprisa que el yoduro en este caso porque la elevada electronegatividad del flúor ayuda a estabilizar la carga que está apareciendo en la etapa lenta (la primera) de la reacción.

Así pues, se piensa que el fluoruro experimenta la primera etapa (la adición) más aprisa que el yoduro mientras que éste es más rápido en la etapa de eliminación. Como la etapa de adición es la más lenta de la reacción total, lo que se observa es que el fluoruro reacciona más aprisa que el yoduro. Estas ideas se han resumido en el diagrama de la coordenada de la reacción de la Fig. No.8

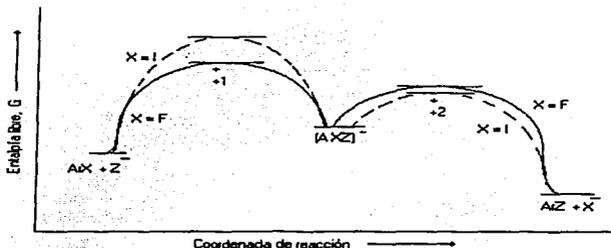


Fig. No.8 Diagrama de entalpía libre de las típicas reacciones de sustitución aromática nucleofílica para ArI y ArF .

1258 C 1
FALLA DE ORIGEN

III.5. Técnicas de caracterización.

III.5.1. Cromatografía de Permeación en Gel.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un técnica que se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias. Se emplea, principalmente, en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades.

Esta técnica se originó en la década de 1960 con el trabajo de Moore, quien descubrió el procedimiento para la obtención de geles con tamaño de poro controlado; también mostró la utilidad de la técnica de separación para determinar pesos moleculares. Actualmente existe toda una gama de materiales para analizar polimeros con diferentes características de solubilidad y peso molecular.

Instrumentación

Un cromatógrafo de líquidos se compone básicamente de los siguientes elementos :

- Y Depósito que contiene la fase móvil.
- Y Una o más bombas de líquido de alta presión.
- Y Un inyector.
- Y Una o varias columnas.
- Y Uno o varios detectores.
- Y Un sistema de colección de datos que puede ser gráfico y/o un ordenador

En la Fig. No.9 se muestra un diagrama con algunos de estos componentes.

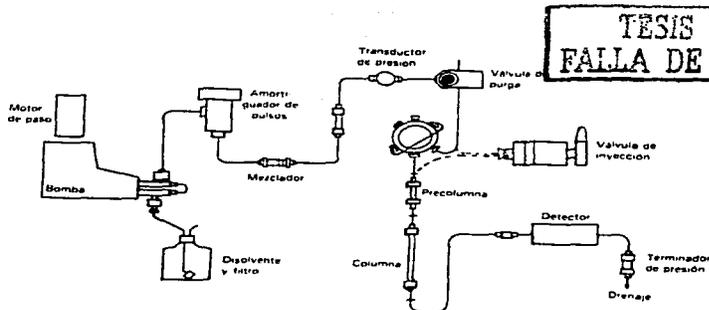


Fig. No.9 Diagrama de un equipo de cromatografía de permeación en gel.

El proceso de separación dentro de una columna empacada con el material poroso es el resultado de las diferencias en tamaño y consecuentemente, en el grado de penetración de las moléculas en solución a los poros de el empaque. Las moléculas de tamaño superior al del poro del gel no tiene acceso a éste y pasan a través de la columna por el espacio que ocupa el disolvente entre las partículas del empaque; las moléculas pequeñas penetran en el gel en un grado mayor o menor, dependiendo de su tamaño. Por consiguiente, las moléculas más grandes emergerán de la columna antes que las pequeñas, con lo que es posible determinar la curva de distribución de pesos moleculares de la muestra, así como los diferente promedios de peso molecular obtenidos por otros métodos.

Curva de calibración.

Para analizar los cromatogramas y calcular los pesos moleculares se necesita construir una curva de calibración que relacione el peso molecular con el volumen de elución. Para esto se requiere de estándares de peso molecular y del uso de diferentes relaciones o parámetros de calibración para una adecuada interpretación de resultados.

Existen diferentes formas para elaborar curvas de calibración, en una de ellas se emplea un logaritmo de la medida geométrica del peso molecular :

$$((M_w M_n)_{PS})^{1/2}$$

PS = Poliestireno.

Contra el volumen de elución , se llama curva de calibración de poliestireno. En este caso los valores de peso molecular únicamente son válidos para polímeros de poliestireno; si se desea determinar valores para otros polímeros, es necesario transformarlos empleando el método del factor Q, el cual consiste en multiplicar el valor correspondiente al poliestireno por un factor que considera la estructura química de la otra cadena o bien cuando se reporte el peso molecular se dice que es un peso molecular relativo al poliestireno.

III.5.2. Viscosimetría.

La viscosidad es la propiedad de un fluido (líquido o gas) que caracteriza su comportamiento de flujo. La determinación de la viscosidad es muy importante no solo en el campo industrial sino también desde el punto de vista teórico. La viscosidad de un polímero en solución es una propiedad muy interesante para la determinación del peso molecular. Inmediatamente se ve que la viscosidad de la disolución será debida a dos contribuciones , la del disolvente y la del polímero, por lo que se tienen que separar ambos efectos.

TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

Determinación experimental

El viscosímetro más comúnmente utilizado es el de Ubbelohde, el cual, debido a su brazo lateral, proporciona tiempos de flujo independientes del volumen de líquido en el bulbo de reserva.

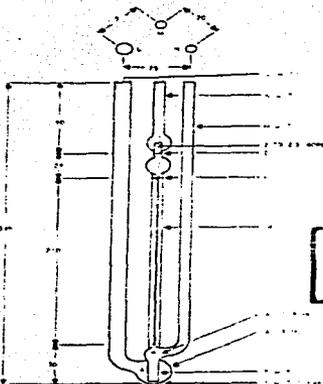


Fig. No.10 Viscosímetro Ubbelohde

Para un viscosímetro dado se cumple la siguiente relación :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

donde η_r es la viscosidad relativa t y t_0 son tiempos de flujo para la disolución de polímero y el disolvente, respectivamente, ρ y ρ_0 son las densidades de la disolución de polímero y del disolvente puro, respectivamente también.

Las medidas viscosimétricas se hacen generalmente en disoluciones que contienen 0.01 a 0.001g de polímero por mililitro de disolución. Para estas disoluciones diluidas, $\rho \approx \rho_0$, dando :

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

así η_r es sencillamente la relación de tiempos de flujo de volúmenes iguales de la disolución del polímero y de disolvente.

Después se calcula la viscosidad específica dada por la siguiente relación :

$$\eta_{sp} = 1 - \eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

La viscosidad específica está relacionada con $[\eta]$, para la mayoría de los sistemas, por la ecuación de viscosidades de Huggins

$$\eta_{sp} = [\eta] + k_1[\eta]^2c$$

que permite determinar $[\eta]$ a partir del corte de la curva η_{sp}/c en función de c , siendo la ordenada al origen resultante de graficar η_{sp}/c vs. c .

Otra relación usada a menudo para determinar $[\eta]$ es la ecuación que se llama de la viscosidad inherente y es como sigue:

$$\frac{\ln[\eta_c]}{c} = [\eta] - k_2[\eta]^2c$$

de nuevo, en la curva η_r/c en función de c , la extrapolación para $c = 0$ permite calcular $[\eta]$.

III.5.3 Análisis térmico.

Las herramientas más importantes y necesarias para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen las siguientes técnicas :

- > Análisis Termogravimétrico (TGA).
- > Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- > Análisis Térmico Diferencial (DTA).
- > Análisis termomecánico (TMA).

Las que son de interés para este trabajo son el TGA y el DSC, las cuales son las únicas que aquí mencionaremos.

Análisis Termogravimétrico (TGA).

El TGA es una técnica para evaluar el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras : isotérmica o dinámica.

En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba; en el segundo calentamiento, la temperatura se va aumentando y se varía la velocidad de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente este último es lineal); asimismo es posible cambiar la atmósfera. La técnica se aplica para conocer la

Los circuitos están programados para proporcionar temperaturas constantes para los compartimentos de la muestra y de la referencia. Se suministra por tanto una corriente adicional al compartimento de la muestra para elevar la temperatura hasta la de la referencia. Se registra la corriente necesaria para mantener la temperatura constante entre la muestra y la referencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

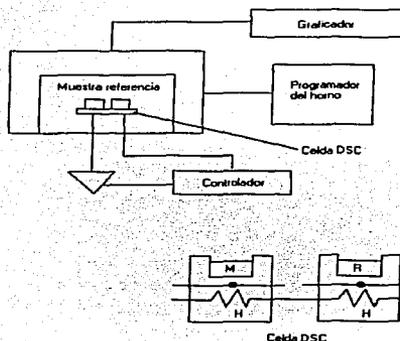


Fig. No.12 Diagrama del equipo para análisis térmico

Las ventajas de estas técnicas es que se pueden realizar pruebas con muy pocas cantidades de muestra de hasta 2 mg aproximadamente.

Como ejemplo de las aplicaciones típicas de las técnicas anteriores en los polímeros se pueden determinar muchas propiedades como: cristalización, fusión, temperatura de transición vítrea (T_g) y Temperatura de descomposición.

III.5.4. Espectroscopia de infrarrojo.

La región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo que queda justo por debajo del visible (7.8×10^{-5} cm) hasta aproximadamente 10^{-2} cm, pero sólo la porción central, desde 2.5×10^{-4} cm, reviste interés Fig. No.13.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

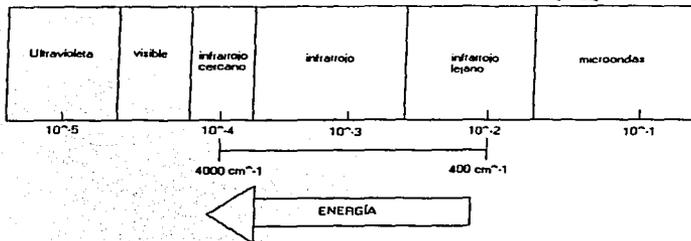


Fig. No.13 Región del infrarrojo del espectro electromagnético.

Todas las moléculas orgánicas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren y tuerzan, los átomos oscilen y ocurran otros tipos de vibraciones. Algunos de los tipos de vibraciones permitidas son:

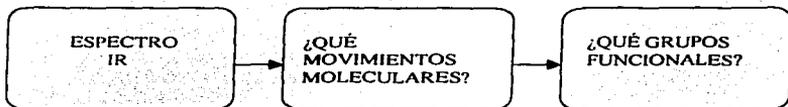


Fig. No.14. La primera imagen es un alargamiento simétrico, y la segunda es un alargamiento asimétrico.

La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar sólo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos.

Cuando la molécula se irradia con radiación electromagnética, el enlace en vibración absorbe energía radiante si las frecuencias de la radiación y de la vibración son iguales.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz, aumenta con intensidad. En otras palabras, el "resorte" que une a los dos átomos se estira y se comprime un poco más. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse que tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro infrarrojo. Trabajando de manera retrospectiva e interpretando este espectro es posible determinar que tipos de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula.



II.5.4.1. Interpretación de los espectros de infrarrojo.

La interpretación completa de un espectro de infrarrojo es difícil, en virtud de que la mayoría de las moléculas orgánicas son tan grandes que existen docenas o cientos de posibles movimientos de estiramiento y de flexión de enlaces; por lo tanto, un espectro de infrarrojo contiene docenas o cientos de absorciones.

Por fortuna, no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil sobre la estructura, ya que la mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro.

Para recordar más fácilmente la posición de absorciones específicas en el IR es útil dividir en cuatro partes la región del infrarrojo comprendida entre 4000 y 200 cm^{-1} , como se muestra en la Fig. No. 15 :

1. La región de 4000 a 2500 cm^{-1} corresponde a las absorciones debidas a los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H. Los enlaces N-H y OH absorben en el intervalo de 3300 a 3600 cm^{-1} , mientras que el estiramiento del enlace C-H ocurre cerca de los 3000 cm^{-1} .
2. En la región de 2500 a 2000 cm^{-1} ocurre el estiramiento del triple enlace. Tanto los nitrilos (RC≡N) como los alquinos presentan picos en esta región.
3. En la región de 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo (C=O, C=N y C=C). Los grupos carbonilo generalmente absorben en el intervalo que va de 1670 a 1780 cm^{-1} , mientras que el estiramiento de los alquenos suele presentarse en un intervalo estrecho entre 1640 y 1680 cm^{-1} .
4. La zona por debajo de los 1500 cm^{-1} es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo. En esta región se presenta un gran número de absorciones debidas a las vibraciones de enlaces sencillos C-C, C-O, C-N y C-X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

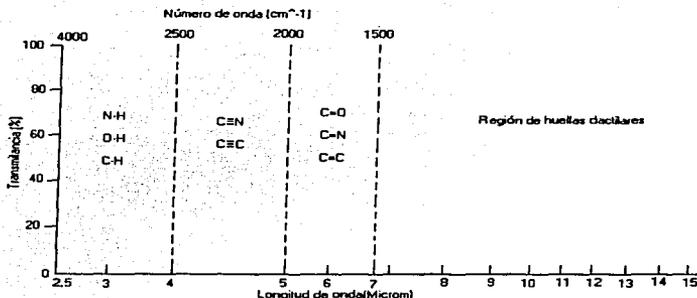


Fig. No.15. Regiones del espectro de infrarrojo.

III.5.5. Resonancia Magnética Nuclear.

Muchos tipos de núcleos se comportan como si giraran en un eje. Dado que estos núcleos están cargados positivamente, al girar actúan como pequeños imanes y por tanto, pueden interactuar como un campo magnético aplicado exteriormente (de intensidad H_0). No todos los núcleos actúan de esta manera, pero por suerte, tanto el protón ^1H como el núcleo ^{13}C presentan ese giro o espín nuclear.

En ausencia de un campo magnético externo intenso, los ejes de rotación de los núcleos magnéticos están orientados al azar. Sin embargo, cuando estos núcleos se colocan entre los polos de un imán potente, adoptan orientaciones específicas, en forma parecida a como se orienta la aguja de una brújula en el campo magnético de la Tierra. Los núcleos ^1H y del ^{13}C pueden orientar su eje de giro de modo que su pequeño campo magnético se alinee a favor (paralelo) o en contra (antiparalelo) del campo magnético externo. Estas dos orientaciones difieren en energía y por tanto no intervienen en cantidades iguales. La orientación paralela es un poco más baja en energía, de modo que este estado rotacional es ligeramente favorecido sobre la orientación antiparalela (Fig. No.16).

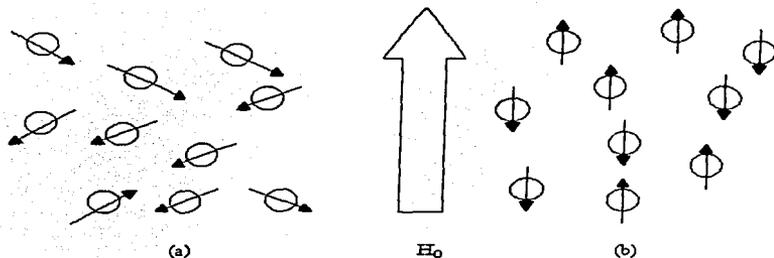


Fig. No. 16. Los giros o espines nucleares están orientados al azar en ausencia de un campo magnético externo intenso (a), pero en su presencia tienen una orientación específica, H_0 (b). Obsérvese que algunos de los giros están alineados paralelos al campo externo, mientras que otros están antiparalelos. El estado del espín paralelo es más bajo en energía.

Si ahora los núcleos orientados reciben radiación electromagnética de una frecuencia apropiada, ocurre una absorción energética, y el estado rotacional de menor energía "salta" al estado de mayor energía. Cuando ocurre este salto se dice que el núcleo está en resonancia con la radiación aplicada (de aquí el nombre de resonancia magnética nuclear).

La cantidad exacta de energía de radiofrecuencia (rf) necesaria para la resonancia depende tanto de la intensidad del campo magnético externo como de la identidad del núcleo que se irradia. Si se aplica un campo magnético muy intenso, la diferencia de energía entre los dos estados rotacionales es grande y se requiere una frecuencia de radiación mayor (mayor energía) para que ocurra el salto. Si se aplica un campo magnético débil se requiere menos energía para efectuar la transición entre los estados de rotación nuclear.

Los núcleos de ^1H y de ^{13}C no son los únicos capaces de experimentar el fenómeno de resonancia magnética nuclear. Todos los núcleos con número de masa impar, como los de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , presentan propiedades magnéticas. Asimismo, todos los núcleos con número de masa par pero con número atómico impar, presentan también propiedades magnéticas (por ejemplo ^2H y ^{14}N). Los núcleos que tiene tanto número de masa como número atómico pares (^{12}C , ^{16}O) no experimentan el fenómeno magnético.

Todos los núcleos de una molécula están rodeados por capas de electrones. Cuando a una muestra de una molécula se aplica un campo magnético externo uniforme, las nubes de electrones que circulan producen un pequeño campo magnético propio. Estos campos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

magnéticos locales se oponen al campo magnético aplicado, de manera que el campo efectivo que percibe el núcleo es un poco menor que el campo aplicado.

$$H_{\text{efectiva}} = H_{\text{Aplicada}} - H_{\text{Local}}$$

Al describir este efecto, se dijo que los núcleos están protegidos respecto del campo aplicado, debido a la circulación de las nubes electrónicas. Puesto que cada tipo de núcleo en una molécula tiene un entorno electrónico ligeramente distinto, cada núcleo está protegido en un grado ligeramente distinto. Así, el campo magnético efectivo que en realidad reciben los núcleos no es el mismo para cada uno de ellos. Si el instrumento de RMN es lo suficientemente sensible, es posible observar las pequeñas diferencias de campo magnético efectivo experimentadas por los diferentes núcleos, y ver diferentes señales de RMN para cada núcleo. De este modo, el espectro de RMN de un compuesto orgánico constituye un mapa del esqueleto de carbono-hidrógeno.

La operación de un espectrofotómetro de RMN se ilustra esquemáticamente en la Fig. No.17. Una muestra orgánica se disuelve en un disolvente apropiado y se coloca en un tubo delgado entre los polos de un imán. El intenso campo magnético hace que los núcleos de ^1H y de ^{13}C de la molécula se alineen en una de las dos orientaciones posibles y luego se irradia la muestra con una energía de rf. La cantidad exacta de energía que se requiere depende tanto de la intensidad del campo magnético aplicado como el tipo de núcleos que se pretende observar.

Si la frecuencia de irradiación de rf se mantiene constante y se modifica la intensidad del campo magnético aplicado, cada núcleo entra en resonancia a una intensidad magnética ligeramente distinta. Un detector sensible registra la absorción de la energía de rf, y posteriormente se amplifica la señal electrónica y se representa como picos en una gráfica.

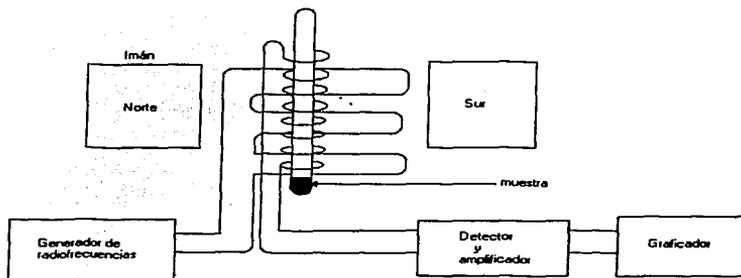


Fig. No.17 Esquema de la operación de un espectrómetro de RMN

III.5.5.1. Desplazamientos Químicos

Los espectros químicos de RMN se presentan en gráficas (o diagramas) en los cuales la intensidad del campo aplicado aumenta de izquierda a derecha. Así, la parte izquierda de la gráfica es el lado de campo bajo y la parte de la derecha es el lado de campo alto. Con objeto de definir la posición de las absorciones, la gráfica de RMN se gradúa o calibra, y se selecciona un punto de referencia. En la práctica, se agrega a la muestra una pequeña cantidad de tetrametilsilano [TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$] para producir una línea de absorción estándar de referencia cuando se corre el espectro. El tetrametilsilano se usa como referencia en las determinaciones de ^1H y de ^{13}C debido a que en ambos tipos de espectros produce un solo pico a un campo más alto (al extremo derecho de la gráfica) que todas las absorciones normalmente observadas en los compuestos orgánicos.

La posición exacta en la gráfica en la cual el núcleo absorbe se conoce como su desplazamiento químico. Por convención, el desplazamiento químico del TMS se ubica arbitrariamente en el punto cero, y todas las otras absorciones suelen presentarse a campo más bajo (a la izquierda). Por razones históricas, los diagramas de RMN se calibra usando una escala arbitraria llamada escala delta. Una unidad delta (δ) es igual a una parte por millón (ppm) de la frecuencia de operación del espectrómetro.

El desplazamiento químico de una absorción de RMN dada en ppm o en unidades δ es constante, independientemente de la frecuencia de operación del espectrómetro.

La mayoría de las absorciones de RMN de ^1H ocurren 0 a 10 δ a la izquierda de la absorción de los protones del TMS y casi todas las absorciones de ^{13}C se encuentran 1 a 250 δ a la izquierda de la absorción del carbono del TMS.

Tanto los espectros de ^1H como los de ^{13}C presentan cuatro características generales :

1. *Número de líneas de resonancia.* Cada tipo de núcleo de ^1H o de ^{13}C en una molécula puede generar una línea de resonancia distinta.
2. *Desplazamiento químico.* La posición exacta de cada pico de su desplazamiento químico. Los desplazamientos químicos se deben a los efectos de los electrones al establecer diminutos campos magnéticos locales que protegen a un núcleo cercano contra el campo aplicado y por tanto hacen que diferentes núcleos entren en resonancia en lugares diferentes. Correlacionando los desplazamientos químicos con el entorno, es posible obtener información acerca de la naturaleza química de cada núcleo.
3. *Integración.* El área bajo cada pico de absorción de RMN puede integrarse electrónicamente para determinar el número relativo de núcleos (^1H o ^{13}C) causantes de cada pico.
4. *Desdoblamiento espín-espín.* Los giros de los núcleos vecinos pueden acoplarse, desdoblado los picos de RMN en múltipletes. La señal de RMN de un núcleo de ^{13}C que está unido a n protones se desdobra en $n + 1$ picos (regla $n + 1$). De manera similar, la señal de RMN de un núcleo de ^1H rodeado por n protones adyacentes equivalentes se desdobra en $n + 1$ picos.

III.6 Radiactividad.

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Este es un proceso espontáneo y al azar, independiente del destino de núcleos vecinos y también independiente del estado químico de los átomos o de sus condiciones físicas.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principales :

- ✓ Partículas α .
- ✓ Partículas β .
- ✓ Neutrones.
- ✓ Rayos γ .

III.6.1. Partículas α .

Consisten en dos neutrones asociados con dos protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen una masa de cuatro u.m.a. (unidad de masa atómica) y dos cargas positivas. Es importante considerar aquí que la unidad de masa atómica es equivalente a 1/12 de la masa del átomo de ^{12}C , o sea igual a 1.66043×10^{-24} g. La masa del electrón es igual a 0.000549 u.m.a. La masa del neutrón es igual a 1.008665 u.m.a.

Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula α , pierde dos unidades en carga y cuatro unidades de masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor (número de protones que han disminuido en dos unidades) y número de masa menor (número de protones más neutrones que han disminuido en cuatro unidades). Esto significa que los elementos radiactivos que decaen por la emisión de partículas α pasan sitios dos lugares a la izquierda de su colocación original en la tabla periódica de los elementos.

III.6.2. Partículas β .

Las partículas β son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón o sea aproximadamente 1/1832 de aquella del protón y 1/1834 de aquella del neutrón) y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta una unidad, el átomo se convierte en el elemento situado un lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece sensiblemente el mismo. La partícula β^+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo.

El número atómico decrece una unidad y el elemento se corre un lugar a la izquierda de la tabla periódica.

III.6.3. Neutrones.

Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente una u.m.a. Por tanto, los núcleos perdiendo neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

III.6.4. Rayos γ .

Son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucha menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos γ , al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos γ son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos γ son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

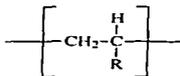
III.6.5 Radiación de polímeros.

III.6.5.1. Entrecruzamiento y degradación

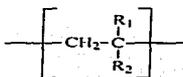
Los polímeros se degradan o se entrecruzan dependiendo de sus estructuras químicas, cuando se exponen a la radiación.

Aunque, estos procesos ocurren simultáneamente, el entrecruzamiento predomina en polímeros que contienen un átomo de hidrógeno en cada átomo de carbono, es decir, con la siguiente estructura :

Ejemplos de estos polímeros los constituyen el polietileno, polipropileno, poliestireno, el hule natural, los poliácridatos, etc.



Los polímeros que se degradan por rompimiento de enlaces covalentes son usualmente aquellos que contienen átomos de carbono cuaternario, como por ejemplo el poliuretano, el politetrafluoroetileno, el poliisobutileno, la celulosa y sus derivados, los polimetilmetacrilatos, todos representados por la siguiente estructura general :



Los síntomas de la degradación incluyen, el agrietamiento, pérdida de peso molecular, pérdida de resistencia mecánica y otras propiedades, las cuales se tratarán más adelante con detalle.

III.6.5.2. Degradación de polímeros.

La degradación inducida por radiación de la mayoría de los materiales poliméricos es principalmente observada :

1. En macromoléculas que contienen un átomo de carbono cuaternario.
2. En polímeros sometidos a la despolimerización por termólisis (PMMA y PTFE) con la formación del monómero puro.
3. En cadenas de hidrocarburos ramificados.
4. En polímeros con grupos repetidos C-O en la cadena poli(acetales), tales como poli(formaldehído), poli(acetaldehído), etc.) o en polímeros en el cual el grupo C-O este presente en el puente de la cadena principal.

Radiólisis de macromoléculas.

La radiólisis de polímeros es generalmente acompañada por la evolución de gas. La radiación química producida por el rompimiento de cadenas (degradación) G_r , es definido como el número de cadenas cortadas por 100eV de la energía absorbida.

La radiación química producida de la degradación G_r , es determinada de la ecuación de Alexander-Charlesby-Ross :

$$G_r = \frac{0.965 \times 10^5}{D} \left(\frac{1}{M_n^D} - \frac{1}{M_n} \right)$$

Donde D es la dosis absorbida (en KGy), y M_n y M_n^D son el peso molecular numeral promedio del polímero antes y después de ser irradiado con la dosis D.

La degradación inducida por la radiación de polímeros puede también ser acompañada con un incremento en la cristalinidad. Este incremento es causado por una mejor orientación de las cadenas más cortas formadas debido a la degradación.

III.6.5.3. Resistencia a la radiación de polímeros y materiales poliméricos

La resistencia a la radiación de polímeros y materiales poliméricos refleja su estabilidad físico-química y su eficiencia bajo la influencia de radiaciones ionizantes (por ejemplo la operación de reactores atómicos y termonucleares, aceleradores de electrones operaciones bajo condiciones espaciales, etc.)

La estabilidad físico-química es la habilidad de los materiales poliméricos de mantener sus propiedades físicas, su microestructura y macroestructura química iniciales.

Evaluación de la resistencia a la radiación

La resistencia a la radiación de polímeros depende principalmente de su estructura química. Si la estructura de las macromoléculas es conocida, es posible predecir el comportamiento de los polímeros expuestos a la radiación ionizante. El efecto de la irradiación en la mayoría de los plásticos y elastómeros están mostrados en la tabla No. 1.

Los polímeros que contiene doble enlaces conjugados y grupos aromáticos muestran una baja sensibilidad a la radiación ionizante a diferencia de los polímeros que tiene enlaces saturados.

Este hecho es debido a la disipación de radiación ionizante, i.e. para la disipación de energía en ciertos elementos estructurales de la macromolécula. En radiación química, este fenómeno es también llamado "efecto esponja". La disipación es particularmente característica de estructuras con anillos aromáticos. Las estructuras resonantes del anillo fenilo muestran un amplio rango de niveles de energía, los cuales facilitan la rápida disipación de la energía absorbida sin algún otro efecto. La energía de la radiación ionizante no esta localizada en ciertos enlaces pero están esparcidas sobre un sistema de enlaces como resultado del fenómeno de resonancia. Además, una molécula de benceno puede ser comparada como un cristal interior de un metal submicroscópico del cual algunos electrones son libres. La pérdida de algún electrón debe ser particularmente compensada por la redistribución de otros sin fragmentación de la molécula. La redistribución de la actual energía ocurre en la molécula irradiada.

Los polímeros contienen enlaces C-F, C-Si, y C-O muestran una baja resistencia a la radiación.

La microestructura del polímero no sólo afecta la resistencia a la radiación sino que también el proceso principal de radiación química en el cual los polímeros son divididos en entrecruzamiento predominante y en degradación de polímeros predominante.

Algunos otros factores descritos más adelante también son tomados en cuenta en la evaluación de la resistencia a la radiación de polímeros.

La composición elemental de polímeros es importante solo cuando los polímeros son sujetos a radiación con neutrones.

El estado del polímero. La eficiencia de transformaciones por radiaciones en polímeros incrementa con su transición del estado vítreo a su estado elástico y últimamente, cuando pasan de su estado viscoso. Si un polímero contiene ambas fases amorfa y cristalina, el procedimiento de transformación por radiación química es más rápido en la fase amorfa y en la interfase que en los cristalinós.

Defectos en los materiales poliméricos. Los polímeros sólidos siempre contienen algún tipo de defecto : microhendiduras, impurezas, interfases, etc., las cuales afectan la localización especial de energía de radiación ionizante con bajos valores de LET.

Temperatura. Un aumento de temperatura también favorece un incremento en la velocidad de transformaciones por radiación química en los polímeros.

Presión. La velocidad y dirección de las transformaciones por radiación química son profundamente afectadas por la presión externa. A una alta presión (cerca de 3Gpa), la degradación de los polímeros decrece.

III.6.5.4. Principios de incremento de la resistencia a la radiación. Protección a la radiación.

La protección a la radiación es de gran importancia porque esto prolonga el tiempo de vida de los materiales poliméricos que son expuestos a campos de radiaciones ionizantes.

La protección de estos materiales puede ser de dos tipos:

- Protección interna.
- Protección externa.

Esto es porque la disipación de la energía de la radiación ionizante puede ser intensificada por la inserción de ciertos elementos estructurales directamente en la estructura química de la macromolécula (protección interna) o en la forma de aditivos los cuales no forman parte de la estructura química (protección externa).

Protección interna.

Los polímeros que contienen anillos aromáticos, sistemas de enlaces conjugados, y otros elementos estructurales que ayudan a la disipación de energía ionizante dan una alta estabilidad a la radiación.

Protección externa (aditivos anti-rads).

La protección externa es llevada a cabo al agregar anti-rads (o protectores); son substancias que incrementan la resistencia a la radiación del polímero. Estos aditivos no forman parte de la composición de la macromolécula. Su contenido es pequeño pero la protección que da su presencia es muy efectiva.

Sin embargo, si los comparamos con la protección interna, tienen la desventaja de la migración de los anti-rads a la superficie del polímero y su evolución con el tiempo, por lo que el efecto protector se vuelve más débil.

El polietileno es el mejor polímero investigado con respecto a la protección externa contra la radiactividad.

III.6.5.5.Efecto esponja.

En el caso del benceno u otras estructuras aromáticas que contienen grupos fenilos, la producción de radicales o de hidrógeno es más baja que en moléculas alifáticas. Esto es debido al llamado "efecto esponja". La estructura resonante de el grupo fenilo tiene un gran número de niveles de energía, haciendo fácil absorber energía para ser rápidamente disipada fuera de la molécula sin producir cambios permanentes.

Otra manera de considerar la materia y comparar la molécula del benceno es con un cristal metálico submicroscópico, en el cual, algunos electrones están substancialmente libres; así la pérdida de algunos electrones puede ser parcialmente compensada por un rearrreglo, sin un inmediato rompimiento de la molécula.

III.6.5.6.Radiación química de fluoropolímeros

Los fluoropolímeros son caracterizados por su excelencia a la resistencia a ataques químicos y su muy buena estabilidad térmica. Ellos han encontrado muchas aplicaciones en donde la resistencia a severos químicos y ambientes térmicos son un requerimiento fundamental. La definición ISO de un fluoropolímero es que es un polímero hecho de monómeros que contienen uno o más átomos de flúor, o copolímeros de tales monómeros con otros monómeros, los que son producidos a partir de fluoromonómeros son los más producidos. Los monómeros no fluorados como el etileno y el propileno también han sido copolimerizados con monómeros fluorados.

Solo el tetrafluoroetileno, el fluoruro de vinilo y el clorotrifluoroetileno han sido homopolimerizados con altos pesos moleculares y tienen alguna importancia comercial. Generalmente los fluoropolímeros pueden ser clasificados dentro de las siguientes dos grandes categorías; fluoroplásticos y fluoroelastómeros.

Fluoroplásticos

Los fluoroplásticos son monómeros semicristalinos con una fundición en exceso de 423 K. El politetrafluoroetileno (PTFE) es el miembro primario de la familia de los fluoroplásticos y fue inmediatamente encontrado por ser extremadamente difícil para procesar, utilizando las técnicas convencionales de extrusión y moldeo, debido a su alta viscosidad en el fundido. Esto condujo a la copolimerización de TFE con HFP y PPVE, los cuales decrecen significativamente la viscosidad en la fundición; facilitando el procesamiento por las técnicas convencionales. El TFE y CTFE fueron utilizados para la copolimerización con etileno, lo cual mejoró las propiedades mecánicas comparadas con las del PTFE.

Recientemente una nueva generación de fluoroplásticos amorfos han sido desarrollados, tales como el teflón AF, y cytop. Los cuales tienen buena solubilidad en ciertos solventes fluorinados de tal manera que permiten modelos de películas delgadas. Ambos cytop y teflón AF son transparentes a la luz ultravioleta y visible a una transmitancia de 95%. Estos fluoroplásticos también tienen bajos índices de refracción, y tienen propiedades químicas y eléctricas parecidas a las del politetrafluoroetileno.

Fluoroelastómeros

Los fluoroelastómeros son polímeros amorfos, los cuales tienen una temperatura de transición vítrea menor que 273 K. Los fluoroelastómeros tienen deficiencia de cristalinidad y sin embargo, deben ser entrecruzados dentro de una red estable para mantener sus propiedades elastoméricas a altas temperaturas y proveer resistencia contra químicos agresivos. Una red de tres dimensiones es requerida también para completar el reestablecimiento de los fluoroelastómeros después de los estiramientos. Sin embargo, los fluoroelastómeros raramente sufren fuerzas tensiles y si las tienen, son elongaciones moderadas. Los fluoroelastómeros tienen excelentes propiedades bajo compresiones prolongadas y son utilizados principalmente en aplicaciones de sellado, especialmente bajo condiciones hostiles.

El alto contenido de flúor de los fluoroelastómeros imparte una gran resistencia química y térmica.

Sin embargo, la alta resistencia química hace más difícil el entrecruzamiento por lo que muchos investigadores se han enfocado en como vencer este problema. El entrecruzamiento ha sido tradicionalmente archivado químicamente por la incorporación en el polímero de pequeñas cantidades de monómeros fluorados funcionalizados. La funcionalidad del monómero es aleatoriamente incorporado dentro de la cadena del polímero y formas entrecruzadas calentándolo en la presencia de reactivos apropiados. La química de entrecruzamiento ha sido descrita en detalle por Logothetis [27-29].

Un pequeño problema del entrecruzamiento químico de los fluoroelastómeros, tal como el politetrafluoroetileno copolimerizado con perfluorometilvinil éter (TFE/PMVE), es la contaminación del producto terminado por pequeños fragmentos de moléculas de iniciador. La pureza y la ausencia de contaminantes son de extrema importancia en la industria de semiconductores. Lyons ha revisado la radiación química de fluoropolímeros y encontró que había pocas conclusiones acerca de los procesos radiolíticos de esta clase de polímeros con la posible excepción de PVDF. Para citar, muchas investigaciones han estado conducidas a los efectos de radiación sobre los comportamientos mecánicos y comportamientos sol/gel de fluoropolímeros, con muy pocas notas que proveen un mecanismo detallado de las reacciones de entrecruzamiento. En efecto, precisamente después de los 90's; no habían sido descubiertas conclusiones de resultados experimentales en la literatura abierta de carácter químico de los entrecruzamientos que son formados. Por comparación con el estudio de sus hidrocarburos análogos se han conocido más mecanísticamente. Esto es, probablemente, debido a la pobre solubilidad de

fluoropolímeros, los cuales hacen que se dificulte su estudio por las técnicas convencionales.

III.6.5.7. Diferencias fundamentales entre la radiación química de fluoropolímeros y sus hidrocarburos análogos.

Ahora es reconocido que la radiación química de fluoropolímeros es diferente a la de sus hidrocarburos análogos. Esto es atribuido por la características únicas y las propiedades que estos imparten al polímero. Una mayor diferencia, la cual ha sido observada por algunos investigadores, es que los radicales de carbono en los fluoropolímeros formados en la radiólisis, no sufren reacciones de desproporción. De todos los elementos, los átomos de flúor proveen el enlace más fuerte con el carbono (tabla No. 2). La electronegatividad (Pauling) X_p del flúor es 3.98 la cual es significativamente más alta que la del oxígeno $X_p = 3.44$. La estabilidad del enlace C-F es derivada del gran carácter iónico y de la alta naturaleza polar de este enlace. La transferencia del átomo de flúor es sin embargo altamente probable en la radiación química de fluoropolímeros. La ausencia de reacciones de desproporción también explica características de la polimerización de fluoromonómeros tales como el TFE de alto peso molecular y la falta de ramificaciones causadas por reacciones backbiting.

A pesar de la irresistible evidencia que se opone a las reacciones de desproporción en fluoropolímeros, muchísimas publicaciones han reportado erróneamente tales reacciones para explicar la formación de nuevas cadenas terminadas, tales como terminaciones de cadena no saturadas y saturadas en la radiación de TFE.

III.6.5.8. Resistencia a la radiación de algunos polímeros fluorados

Polí(tetrafluoroetileno) PTFE

A causa de una exposición de un haz de electrones de alta energía o radiación gamma, el PTFE se degrada. En la ausencia de oxígeno, se produjeron radicales estables, los cuales disminuyen lentamente la velocidad de degradación. Sin embargo en la presencia de aire, los radicales reaccionan con oxígeno, los cuales aceleran la degradación. Cuando es expuesto a una radiación de 10^4 Gy (1 Mrad) de radiación en aire, el PTFE pierde el 50% de su fuerza tensil original. La irradiación también afecta sus propiedades eléctricas: disminuye la resistividad, por lo tanto, la constante dieléctrica y el factor de disipación se incrementa.

Copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno

El efecto de irradiación de rayos gamma o de electrones sobre FEP y PTFE es altamente degradativa. En la ausencia de aire, la resistencia a la radiación de FEP es 10 veces más grande que la de PTFE. En la presencia de aire, sin embargo, ambas degradaciones ocurren a la misma velocidad. En la ausencia de aire, la irradiación a bajas

velocidades de dosificación a una temperatura encima de la temperatura de transición alfa ($>150^{\circ}\text{C}$) resulta un entrecruzamiento.

FEP = fluorinated ethylene-propylene.

Copolímeros de tetrafluoroetileno-perfluoro(propil vinil eter)

Las energías altas de irradiación afectan a las resinas de PFA, FEP y PTFE similarmente. Las resinas de PFA tienen, aproximadamente, la misma velocidad de degradación como las resinas de PTFE en aire, pero resisten la radiación mejor bajo vacío.

PFA = perfluoroalcoxi resinas

Copolímeros de tetrafluoroetileno-etileno

La resistencia a la radiación gamma y rayos de electrones es excelente. Las propiedades son todavía útiles después de estar expuesto a más de 10^6 Gy (100 Mrad). Las radiaciones son más dañinas en aire que en nitrógeno.

Poli(clorotrifluoroetileno)

Exhiben una gran estabilidad a la radiación ultravioleta y gamma.

Copolímeros de clorotrifluoroetileno-etileno

Las resinas ECTFE resisten altas emisiones de energía gamma y beta. El polímero retiene propiedades útiles después de absorber más de 10^6 Gy (100 Mrads) de radiación. El entrecruzamiento por exposición de bajas dosis 50-150 kGy (5-15 Mrads) realiza la alta temperatura de las propiedades mecánicas.

Poli(fluoruro de vinilideno)

La resistencia a la luz ultravioleta es excelente. La tolerancia de la radiación ionizante es muy alta. Dosis bajas de radiación de 20 -150 kGy (2 -15 Mrads) causan entrecruzamiento lo que aumenta la alta temperatura de módulo de PVDF.

III.7. Acelerador Van De Graaff para electrones (2MV).

III.7.1. Características.

Acelerador electrostático Van de Graaff.

Construido por la Compañía High Voltage Engineering Corp. ,Burlington, Mass. U.S.A. e instalado en los Laboratorios Van de Graaff del Instituto de Física de la UNAM en 1952, como Acelerador de iones positivos. En 1962 se transforma en acelerador de electrones y en los últimos años han sido renovados la mayor parte de sus componentes.

Energía.

Intervalo entre 0.5 y 1.5 MeV con un circuito estabilizador que se instaló, se alcanza un voltaje muy estable.

Tubo acelerador.

Construido con electrodos rectos de aluminio, separados por anillos de acrílico kovar con un orificio de 2.5 cm y 1.3 m de largo.

Filamento.

En forma de V de tungsteno. El enfoque se logra mediante la diferencia de potencial entre el electrodo envolvente del filamento y el primer plato equipotencial del tubo.

El circuito de alimentación por corriente alterna se controla por medio de un sistema de servomecanismos alcanzando los valores máximos: 7.5 V y 8.0 A. La corriente de alimentación usual está en el intervalo de 1 a 3 A.

Aislamiento de alto voltaje.

El gas, en relación 4:1 de nitrógeno y bióxido de carbono es inyectado mediante un sistema presurizador y deshidratador y se contiene en el tanque del acelerador entre 200 y 350 psi. La válvula de seguridad de presión se abre a 400 psi.

Vacío.

El tubo acelerador y la extensión con volumen total de 120 litros se opera entre 10-5 y 10-6 Torr mediante un sistema de 2 bombas: una mecánica y otra turbomolecular con las características siguientes:

- Bomba mecánica Alcatel modelo 2015 SD para $15\text{m}^3/\text{h}$, 1800 rpm. Estabiliza a 10-3 Torr.
- Bomba turbomolecular con capacidad de 140 litros por segundo. Estabiliza a 10-6 Torr.

Sistema barredor.

Consta de dos bobinas deflectoras (construidas por la compañía Radiation Dynamics Inc. N.Y. U.S.A.) alimentadas por corriente alterna que permite, a máxima corriente dar una mayor intensidad de campo magnético B y por lo tanto, máxima deflexión, mediante una señal triangular que hace girar al haz ángulos iguales en tiempos iguales.

Tiene un circuito oscilador especial que proporciona las características de barrido indicadas más adelante. La frecuencia de barrido está en el intervalo 1 a 200 c/s. Las amplitudes de barrido quedan comprendidas entre 2 y 70 cm.

Extracción del haz de la atmósfera.

La ventana de salida es de titanio, de un espesor de 60 μm , que permite aislar la zona necesaria al vacío en la máquina para la aceleración de electrones. Está localizada en la extensión del acelerador y es ahí donde atraviesan los electrones para salir a la atmósfera. La ventana está refrigerada por un sistema de tres ventiladores que la protegen de calentamiento excesivo.

III.7.2. Funcionamiento.

Con referencia a las figuras No. 18 y No. 19, donde presentamos los esquemas del acelerador, explicaremos su funcionamiento..

1. La carga eléctrica es depositada por medio de la fuente de alimentación a la banda a través de un peine que forma un campo electrostático contra la polea del motor (1).
2. La banda mecánicamente acarrea las cargas (2) a la terminal de alto voltaje (3).
3. En la parte alta, la carga es transferida de la banda a la terminal por medio de una escobilla(4), la que por repulsión se desplaza a la superficie, estableciéndose así un alto potencial o una diferencia de potencial con respecto a la base del acelerador.
4. La terminal de alto voltaje está sostenida por medio de una columna de platos equipotenciales y acrílico kovar; se aísla del tanque (5) por una atmósfera de nitrógeno y dióxido de carbono (6) comprimidos que evitan el arco de la terminal del tanque.
5. Un tubo acelerador de acrílico kovar y platos de aluminio manteniendo a un "alto vacío" (7) provee una salida orientada de los electrones que se producen en un filamento incandescente dentro de la terminal (8).
6. Los electrones son acelerados (9) a velocidades altas en un campo electrostático creado por la diferencia de potencial entre la terminal y la base (10) del acelerador, formando un haz de alta energía.
7. Este haz es extraído del acelerador a través de una ventana, cubierta de metal muy delgado, colocada en el punto marcado(11) y que aísla el vacío de la atmósfera.
8. Cuando se desea que el haz sea barrido para determinados usos, se emplea un sistema de bobinas (12) que lo hace oscilar mediante la acción de un campo magnético variable (13).
9. El haz barriéndose a diversas frecuencias y amplitudes variables a voluntad mediante un sistema electrónico que controla dicho barrido es obtenido a la salida del acelerador.
10. El "alto vacío" en el tubo acelerador y en la extensión se logra mediante un sistema de bombeo mecánico y turbomolecular (14) con válvulas de protección adjuntas.
11. Desde la consola de control ubicada en un cuarto aparte y mediante los circuitos electrónicos se logra la operación del acelerador. La zona de extracción del haz es sumamente peligrosa, por la radiación de rayos X y de electrones difusos producidos durante la irradiación. Por esto debe cancelarse el acceso en este lapso.

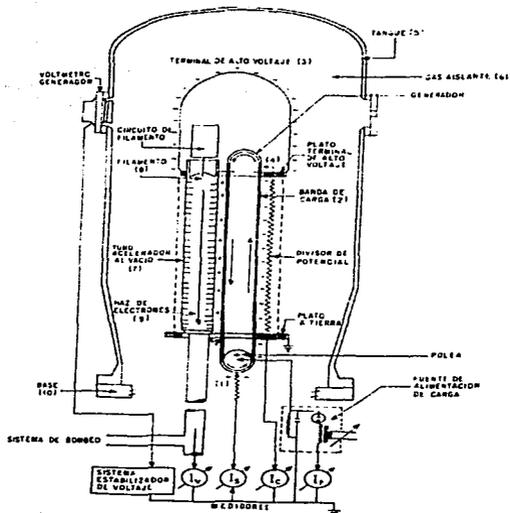


Fig. No.18 Esquema del acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

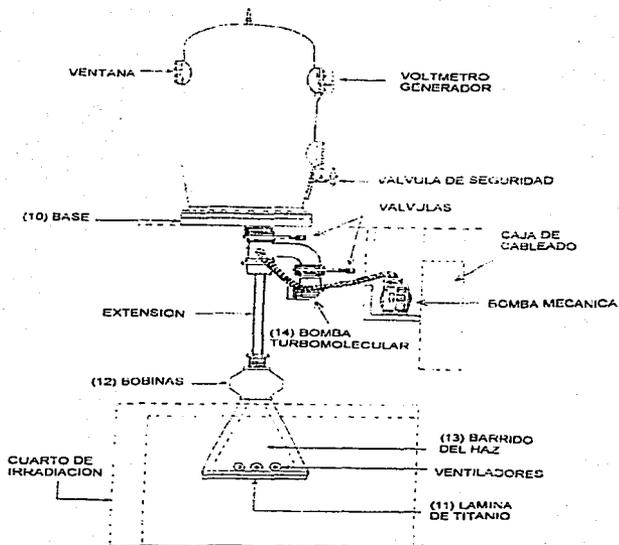


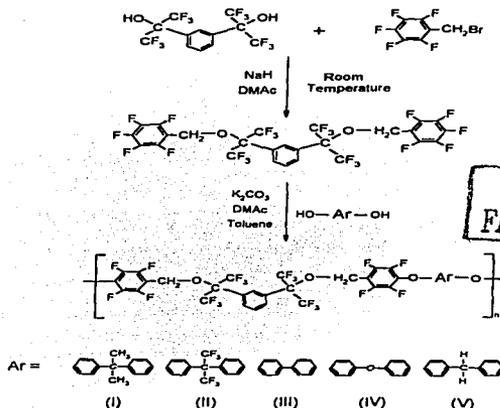
Fig. No.19 Esquema del acelerador Van de Graaff para electrones (2MeV) desde un punto de vista transversal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C A P Í T U L O I V
MECANISMO DE
REACCIÓN

IV.1.MECANISMO DE REACCIÓN.

El mecanismo de reacción ocurre por medio de una sustitución nucleofílica aromática, el cual se muestra de una manera general en el diagrama No.1.



donde I, II, III, IV, V son bisfenol A, bisfenol AF, bifenol, bisfenol O y bisfenol F, respectivamente. En los siguientes puntos vamos a explicar con detalle lo que ocurre.

IV.2 Formación de los iones fenóxidos.

Como ya mencionamos, esta reacción ocurre por un mecanismo de sustitución nucleofílica aromática, la cual se ve altamente perjudicada por la presencia de agua por lo que es conveniente tener una atmósfera inerte, en esta caso utilizamos N_2 .

En la mayoría de las reacciones de policondensación se produce agua, como en este caso, entonces surge una problemática porque este producto estaría perjudicando la reacción. Lo que se pensó de estudios anteriores es formar una sal con alguno de los bisfenoles, los cuales reaccionarán posteriormente con el 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorofenilmetoxi-2-propil)benzeno (12 FFBE), y así eliminar el agua que se obtendría de la formación de esta sal y al realizar la polimerización por policondensación, obtendríamos otro subproducto que no perjudicaría la polimerización.

Este mecanismo es similar a la síntesis de Williamson la cual primero forman unos iones alcóxidos de una reacción de una alcohol con una base fuerte como puede ser NaH ó K_2CO_3 y después reaccionan a través de una ruta $\text{S}_{\text{N}}2$, la diferencia de esta síntesis es que forma los iones fenóxidos con un base fuerte y después procede la polimerización por una ruta de sustitución nucleofílica aromática.

IV.2.1 Propiedades de los bisfenoles para la formación de la sal.

Una de las propiedades de los fenoles es que son semejantes en muchos aspectos a las de los alcoholes. Así, los fenoles de bajo peso molecular son por lo general un tanto hidrosolubles y tienen alto punto de ebullición, debido a puentes de hidrógeno intermoleculares.

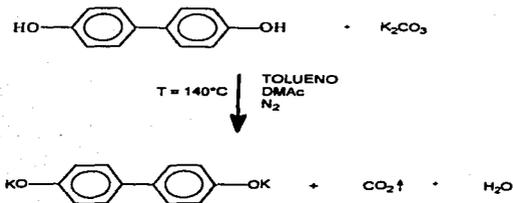
Sin embargo, la propiedad más importante de los fenoles es su acidez. Los fenoles son ácidos débiles que pueden disociarse en soluciones polares y formar un anión fenóxido, ArO^- .

Los fenoles son más ácidos que los alcoholes debido a que el anillo aromático estabiliza por resonancia al anión fenóxido. Al compartirse la carga negativa del oxígeno con las posiciones orto y para del anillo aromático se obtiene un incremento en la estabilidad del anión fenóxido.

Como regla general, los fenoles con sustituyentes atrayentes de electrones son más ácidos, puesto que estabilizan el ion fenóxido al deslocalizar la carga negativa.

El efecto intensificador de la acidez de los sustituyentes atrayentes de electrones es, en especial, notable en los fenoles que tienen un grupo atrayentes de electrones en la posición orto o en la para, debido a que en estos casos el ion fenóxido está fuertemente estabilizado.

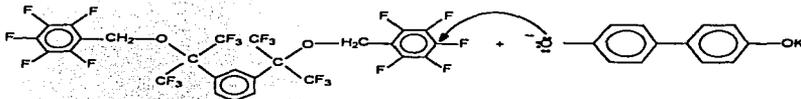
FORMACION DE LA SAL



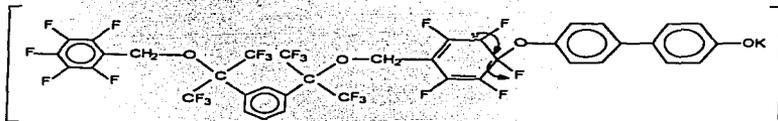
IV.3. Polimerización por sustitución nucleofílica aromática.

Como ya mencionamos en el capítulo III la sustitución nucleofílica aromática ocurre por el mecanismo de adición-eliminación el cual se ilustra a continuación :

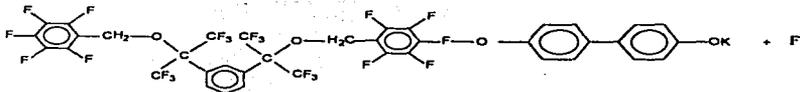
a) El primer paso es la adición en el cual el nucleófilo atacante (anión fenóxido) se adhiere al sustrato (monómero 12 FFBE), la adición ocurre en el Flúor en posición para respecto al CH_2 , ya que este flúor es el menos impedidos y tiene una mayor estabilidad por los sustituyentes atrayentes de electrones que tiene en ambos lados en posición orto



Una vez adherido el nucleófilo atacante al sustrato tenemos la formación del complejo de Meisenheimer, en el cual se produce un carbanión intermediario estabilizado, el cual es el siguiente:



b) Por último tenemos el paso de eliminación del ión halogenuro y el producto ya formado aquí el carbanión estabilizado produce la eliminación de dicho ión.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C A P Í T U L O V
**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

V.1. Caracterización del monómero 12-FFBE.

V.1.1 Purificación del monómero 12-FFBE.

Cristalización.

Quando un compuesto orgánico sólido es preparado en el laboratorio, resulta casi siempre impuro. Una simple técnica para la purificación de dichos compuestos sólidos es la recristalización. Para llevar a cabo una recristalización, hay que disolver el compuesto en la menor cantidad posible de disolvente caliente. Si hay impurezas insolubles, hay que filtrar la disolución caliente. Si la solución esta contaminada con impurezas colorantes, entonces debe ser decolorada con carbón activado y filtrada. Después, la disolución caliente se deja enfriar lentamente hasta que el compuesto cristalice. Cuando ya se hayan formado los cristales, estos son separados por filtración.

Si se desea una alta pureza, los cristales filtrados, pueden ser recristalizados; pero en cada recristalización existe una pérdida del compuesto.

Disolventes para la cristalización.

El disolvente ideal para la cristalización de un compuesto, en particular, es el que :

- ✓ No reacciona con el compuesto.
- ✓ Ebulle a una temperatura menor que el punto de fusión del compuesto.
- ✓ Disuelve al compuesto cuando se calienta.
- ✓ Disuelve muy poca cantidad del compuesto cuando se enfría.
- ✓ Es moderadamente volátil para que al final pueda ser evaporado.
- ✓ Debe ser no tóxico, inflamable y no muy costoso.

Las impurezas pueden ser altamente insolubles en el disolvente (entonces pueden ser filtradas de la disolución caliente) o pueden ser altamente solubles (para que puedan ser separadas durante la cristalización).

La principal consideración para utilizar un disolvente en la cristalización es que el compuesto sea soluble en el disolvente caliente e insoluble cuando se enfría. Desafortunadamente la solubilidad de un compuesto no puede ser predicha con precisión, así que la solubilidad de dicho compuesto es determinada por prueba y error.

Aunque para esto también existen reglas generales para predecir las solubilidad, basadas en la estructura del compuesto y en la polaridad de disolvente y de soluto y aquí aplican una regla que dice que lo semejante disuelve a lo semejante.

Procedimiento para la cristalización del monómero 12 FFBE..

1. El disolvente utilizado fue el hexano, porque reunió las mejores características. El monómero fue mezclado con el hexano y calentado para que este se disolviera.
2. Una vez disuelto todo el monómero, se dejó enfriar toda la noche para que se formaran los cristales.
3. Después se filtra para separar los cristales del monómero 12 FFBE y el hexano.
4. Se ponen a secar los cristales en una estufa a vacío.

V.1.2. Determinación del punto de fusión.

El punto de fusión de un compuesto orgánico sólido puro es una de sus propiedades físicas, al igual que su peso molecular, su punto de ebullición, índice de refracción y densidad.

El punto de fusión de un sólido cristalino es la temperatura, a la cual el sólido cambia a líquido a una presión de 1 atmósfera. El punto de fusión es lo mismo que el punto de congelación, la temperatura a la cual el líquido se convierte en sólido. Los líquidos tienden a convertirse en líquidos subenfriados (líquido remanente debajo de su punto de congelación) por lo que las determinaciones de punto de congelación son raramente utilizados.

Características de los puntos de fusión.

El punto de fusión puede ser reportado como un rango de fusión. EL punto de fusión es determinado por calentamiento de una pequeña muestra del material sólido lentamente (aproximadamente a la velocidad de un grado por minuto). La temperatura a la cual la primera gota de líquido es observada en la muestra sólida es la temperatura más baja de el rango de fusión y la temperatura a la cual la muestra finalmente se convierte en un líquido es la temperatura más alta del rango de fusión. Entonces un punto de fusión debe ser reportado, por ejemplo, como P_f: 103.5°C-105°C .

Efecto de impurezas

Un compuesto orgánico tiene un "agudo" punto de fusión, lo cual significa que su fusión esta dentro del rango de 1.0° ó menos. Un compuesto menos puro tiene un rango más amplio de 3° ó de 10°-20°. Por esta razón, un punto de fusión puede ser utilizado frecuentemente como un criterio de pureza. Un rango de fusión de "2° o menos indica un compuesto bastante puro para la mayoría de los propósitos. Sin embargo un compuesto purificado para espectroscopia ,su misión en un laboratorio analítico para análisis elemental (determinación del por ciento de peso relativo de los elementos) deberá tener un rango de fusión mucho más pequeño. Un compuesto orgánico impuro no solo muestra un amplio rango de fusión, si no que también una depresión (más bajo) del punto de fusión. Por ejemplo una muestra pura de ácido benzoico tiene un rango de fusión de 121°-122° , pero una muestra impura tiene un rango de fusión de 115°-119°.

Aparato para la medición del punto de fusión.

Para medir el punto de fusión se utilizó el aparato de punto de fusión capilar (Fig. No.19) el cual consiste en un calentador eléctrico dentro de un bloque de aluminio en el cual se pueden acomodar hasta tres capilares. Dentro de los capilares se toma la muestra y se colocan en el aparato para fundirla. La muestra es iluminada a través de una puerta baja y observada a través de un lente en la parte superior. La velocidad de calentamiento puede ser controlada y en vez de utilizar termómetro también puede usarse un termopar.

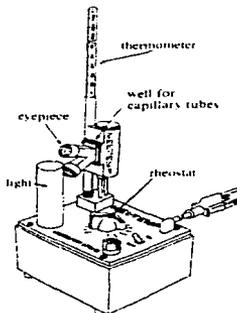


Fig. No.20 Aparato para la medición de punto de fusión por medio de un capilar.

Procedimiento para la determinación del punto de fusión del monómero 12 FFBE.

1. Lo primero fue tener la muestra sólida pulverizada.
2. Se cargó el capilar con la muestra. (previamente se le cerró uno de los dos extremos al tubo capilar). Para cargar el capilar se presionó el capilar contra el sólido pulverizado y después se volteó para que la muestra se fuera al fondo del capilar.
3. Insertamos el tubo capilar dentro del aparato de medición, se calentó a cierta velocidad y se midió el rango de fusión.
4. Si no hubiéramos conocido el punto de fusión de la muestra, hubiéramos hecho primero una medición a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, aproximadamente, y medido el punto de fusión. Ahora esta medición obtenida servirá como base para ver más o menos como anda el punto de fusión de la muestra, para ser un punto de referencia.
5. Pero si se conoce el punto de fusión (este fue el caso) entonces con ayuda de una gráfica, podríamos conocer una referencia de tiempo que tardará la muestra en calentarse dependiendo de la velocidad elegida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

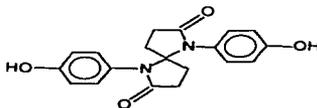
6. Entonces, el punto de fusión se midió desde el momento en que se formó la primera gota, hasta que se fundió totalmente.

V.1.3 Determinación de la estructura del monómero 12 FFBE.

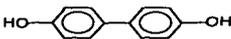
La determinación de la estructura del monómero fue hecha con espectroscopia de infrarrojo para corroborar los grupos funcionales presentes y con resonancia magnética nuclear de ^{13}C , ^1H y ^{19}F , para comprobar su estructura de carbonos, hidrógenos y flúor del compuesto. Los métodos ya fueron explicados en el capítulo III.

V.2 Síntesis del monómero 12 FFBE con diferentes bisfenoles.

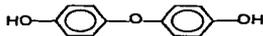
En esta síntesis se hizo reaccionar al monómero 12 FFBE con los siguientes compuestos :



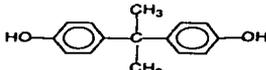
SDL ALIFÁTICO
PM = 338 g/mol



BIFENOL
PM = 182 g/mol



BISFENOL O
PM = 192 g/mol



BISFENOL A
PM = 228 g/mol

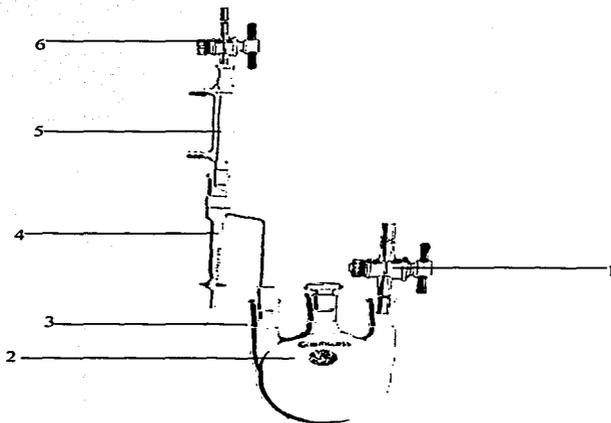
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la parte de la síntesis sólo se realizó con el SDL alifático y con el bifenol. Este tipo de reacciones, como ya mencionamos en el capítulo IV, ocurre por un mecanismo de sustitución nucleofílica aromática y es un poco delicada de tratar por lo que primero se pensó en diseñar el equipo de reacción.

V.2.1 Diseño del equipo.

Las policondensaciones se realizan en la práctica separando el producto de bajo peso molecular que se forma, en este caso agua, lo cual es conveniente porque el agua impide a que se lleve a cabo la reacción, pero el agua que se forma causa un impedimento en la polimerización mientras se forma, por lo que se pensó en formar una sal con carbonato de potasio primero y entonces el producto de bajo peso molecular sería fluoruro de potasio y de esta forma ya no tendríamos ese problema.

Entonces, primero se forma la sal y se elimina el agua formando un azeótropo con tolueno a una temperatura de 130-140°C y en atmósfera inerte con N_2 , y después se efectúa la polimerización. El equipo diseñado queda :



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este diagrama tenemos que en el punto 1 hay una entrada de N_2 para tener una atmósfera inerte, en el punto 2 (matraz de redondo) se lleva a cabo la formación de la sal y la síntesis, en el punto 3 es la salida del N_2 y al tolueno con el agua que se evaporan, luego los vapores llegan al punto 5 (condensador) en donde se condensa el agua y el tolueno caen al punto 4 (trampa) la cual está llena de tolueno, y al caer las gotas de condensado de agua con tolueno, el agua se va al fondo por diferencia de densidades y va a desplazar un volumen de tolueno líquido al matraz, el cual va a servir para formar un azeótropo con el agua que quede en el matraz y evaporarlo; en el punto 6 habrá una salida del N_2 , junto con muy poco tolueno, que se lo lleva el N_2 por arrastre. Una vez eliminada toda el agua se separa el tolueno, primero liberando el tolueno con el agua en el punto 4 y entonces se deja que el tolueno contenido en el matraz se evapore calentándolo, se condensa y quede en esta trampa, ya que se eliminó el tolueno, se deja enfriar y se coloca a la temperatura de reacción y se agrega el monómero 12 FFBE y comienza la reacción; la atmósfera inerte se deja.

V.2.2. Procedimiento de la síntesis del monómero 12 FFBE con diferentes bisfenoles.

Para llevar a cabo la síntesis del polímero 12 FFBE con los diferentes bisfenoles lo realizamos de la siguiente manera :

1. En un matraz de tres bocas se coloca 1.25 mmol de cualquiera de los bisfenoles.
2. Se coloca 2.5 mmol de K_2CO_3 .
3. Se agregan 20 ml de tolueno, y 12 ml de *N,N*-Dimetilacetamida (DMAc).
4. Se llena la trampa con tolueno (punto 4 del diagrama).
5. Se pone la atmósfera inerte, en este caso N_2 .
6. Se calienta a 130-140°C durante 24 horas.
7. Una vez transcurrido este tiempo se quita el tolueno con el agua formada contenido en la trampa.
8. Se elimina el tolueno contenido en el matraz, dejándolo unos 30 minutos aproximadamente.
9. Después se agrega el monómero 12 FFBE, aproximadamente 1.25 mmol y se deja reaccionando 24 horas (el tiempo de reacción puede variar a 48 y 72 horas) y se calienta a 40°C.
10. Ya que terminó este tiempo se precipita el polímero en 300 ml agua para eliminar la DMAc, se filtra y se pone a secar al vacío por un par de horas a temperatura ambiente.
11. Después se disuelve el polímero en la menor cantidad posible de cloroformo.
12. Se reprecipita en 300 ml de metanol, se filtra y se seca al vacío obteniendo fibras blancas.

Una vez realizado esto el polímero ya está listo para pesarse, calcular el rendimiento de la reacción y para formar películas para su posterior caracterización.

Polímero	Moles de 12FFBE	Moles de algún bisfenol	Moles de K_2CO_3	Masa(g) de 12FFBE	Masa(g) de bisfenol	Masa(g) de K_2CO_3	ml de Tolueno	ml de DMAc
Bifenol	0.00125	0.00125	0.00250	0.9625	0.2275	0.3450	20	12
SDL alifático	0.00125	0.00125	0.00250	0.9625	0.4225	0.3450	20	12
Bisfenol A	0.00125	0.00125	0.00250	0.9625	0.2850	0.3450	20	12
Bisfenol O	0.00125	0.00125	0.00250	0.9625	0.2400	0.3450	20	12

V.2.3 Formación de películas.

Para la formación de películas del polímero seguimos el siguiente procedimiento :

1. Disolver el polímero en la menor cantidad de cloroformo posible en un vaso de precipitado.
2. Preparar unas placas de vidrio de 15 x 15 cm aproximadamente y se les rodea los bordes con silicón, para que la disolución quede dentro del plato de vidrio.
3. Agregar la disolución dentro del plato de vidrio, se debe tener en cuenta que para tener películas uniformes el vidrio debe estar en una base derecha, esto se hizo con la ayuda de plastilina y un nivel; el plato de vidrio con el polímero se tapa.
4. Se deja toda la noche evaporando el cloroformo de la placa de vidrio y quedará el polímero en forma de película adherida al vidrio.
5. Una vez evaporado todo el cloroformo se quita cuidadosamente la película del vidrio con ayuda de agua (el agua desprende la película del vidrio).

Después de haber obtenido las películas, el polímero queda listo para su caracterización y ser irradiado.

V.2.4 Caracterización de las películas poliméricas obtenidas.

El polímero se va caracterizar por los siguientes métodos :

- Y Espectroscopia de infrarrojo.
- Y Calorimetría Diferencial de Barrido.
- Y Cromatografía de Permeación en Gel.
- Y Resonancia Magnética Nuclear de 1H y ^{13}C .
- Y Viscosimetría.

Estas técnicas ya fueron explicadas en el capítulo III.

V.3 Irradiación de las películas poliméricas obtenidas.

Los polímeros obtenidos de la síntesis y algunas películas con las que contábamos, las cuales fueron preparadas por las técnicas antes mencionadas e irradiadas con electrones en el Instituto de Física para ver su comportamiento ante altas dosis de radiación.

V.3.2. Caracterización de las películas poliméricas irradiadas

El polímero irradiado se va caracterizar por los mismos métodos con los que se caracterizó el polímero sin irradiar, que son:

- Espectroscopia de infrarrojo.
- Calorimetría Diferencial de Barrido.
- Cromatografía de Permeación en Gel.
- Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .
- Viscosimetría.

Ya en el capítulo VI trataremos la discusión de estos resultados y el por que los caracterizamos con estas técnicas.

C A P Í T U L O VI
RESULTADOS Y
DISCUSIONES

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

VI.1 Caracterización del monómero 12 FFBE.

La primera parte de este trabajo consistió en la caracterización y purificación del monómero 12 FFBE, a continuación presentamos los resultados y su interpretación.

Punto de fusión.

El rango de punto de fusión es de 82°C a 84°C.

Como el rango no es muy amplio, nos da un indicio de que nuestro compuesto tiene un alto grado de pureza, si quisiera obtenerse un rango más estrecho se tendría que volver a purificar con hexano, la desventaja de esto es que perdemos reactivo cada vez que se realiza la purificación.

Espectroscopia de infrarrojo.

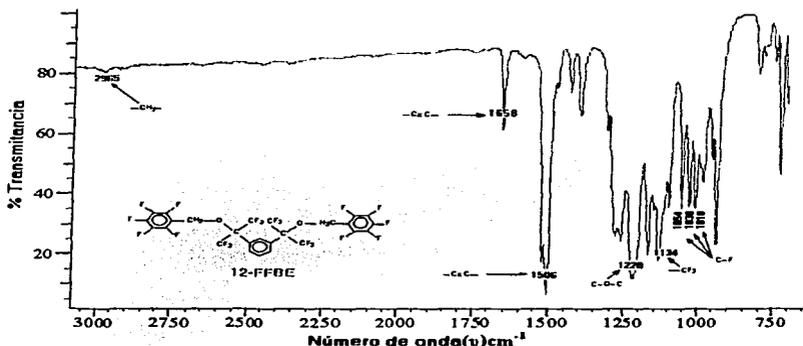


Fig. No.21 Espectro de infrarrojo del monómero 12-FFBE.

En la Fig. No.21 podemos observar los grupos funcionales correspondientes al monómero 12-FFBE, observamos que en la zona por debajo de los 1500 se encuentran los enlaces sencillos de C-O, C-F, se nota muy bien la señal correspondiente al anillo aromático y débilmente se observa la longitud de onda del alcano C-H, la finalidad de la

lectura de este espectro es que nos servirá de referencia para poder interpretar los espectros de los polímeros con los diferentes bisfenoles.

RMN ^1H

Una vez identificados los grupos funcionales, se recurrió a la RMN para corroborar la estructura del monómero 12-FFBE; en el espectro de ^1H se observan todos los carbonos que esta protonados, el número de señales que debemos observar solamente son 4, ya que la molécula "aparentemente" es simétrica y esto es lo que observamos en la Fig. No.22, las cuatro señales, donde los otros picos son el del disolvente y una impureza.

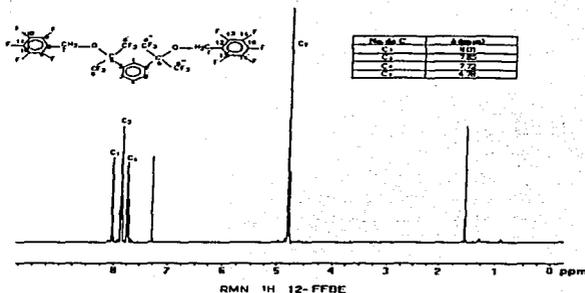


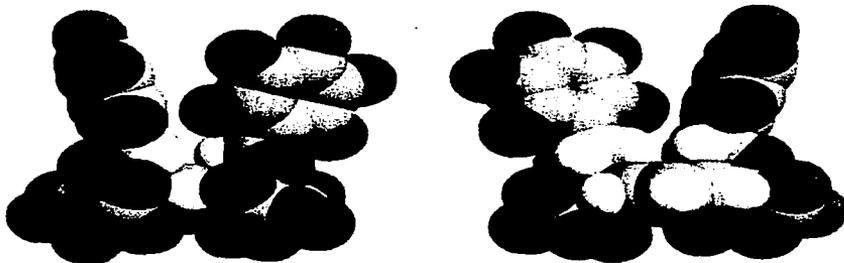
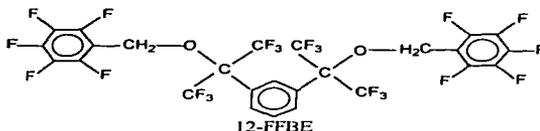
Fig. 22 Espectro de RMN de ^1H para 12-FFBE

RMN ^{13}C

Una vez interpretado el espectro de ^1H , confirmamos la estructura de la molécula por RMN de ^{13}C y en este espectro nos encontramos con cosas realmente interesantes, ya que este espectro nos confirmó que la molécula no es simétrica, en la Fig. No.23 tenemos el espectro de ^{13}C ya leído y observamos que los átomos de ^{13}C fluorados del aromático no dan una sola señal, cosa que debería suceder si esta fuera simétrica.

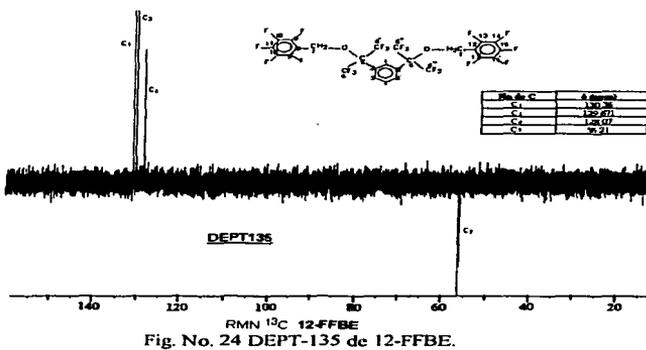
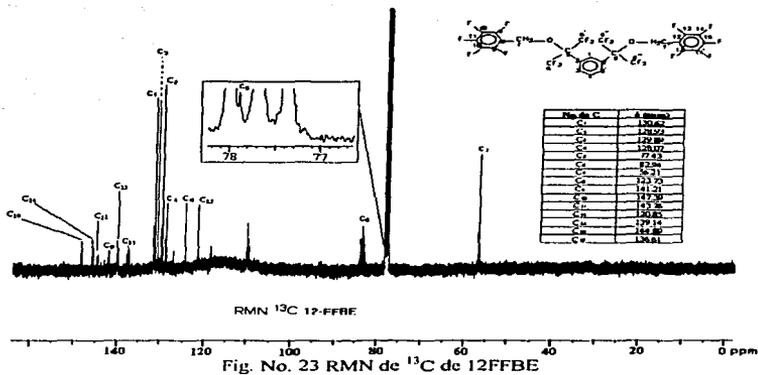
Por lo que se recurrió a hacer una simulación en tres dimensiones de la molécula en un programa llamado SymApps; el resultado se muestra en la siguiente página, se observa la estructura original de la molécula en dos dimensiones, en comparación con la molécula en tres dimensiones, en una toma frontal y adversa, en donde se puede apreciar mejor su asimetría.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Aquí vemos como los anillos aromáticos fluorados de la molécula están en un extremo muy separados y del otro extremo están muy juntos, razón por la cual los carbonos fluorados de estos anillos aromáticos no dan una misma señal porque algunos están más expuestos al campo magnético que otros, por lo que unos darán un desplazamiento a campo más alto (menor desplazamiento químico) y otros a campo más bajo (mayor desplazamiento químico).

Para identificar los otros carbonos, de una manera más simple recurrimos a una herramienta de la RMN, llamada DEPT-135, el cual no es más que una secuencia de pulsos que nos va a mostrar un espectro con los carbonos protonados (CH , CH_2 , CH_3) los que tienen uno y tres hidrógenos nos dan una señal hacia arriba y los carbonos con dos átomos de H nos dan una señal hacia abajo, en la Fig. 24 se observa el DEPT-135, para esta molécula y aquí podemos identificar los carbonos protonados, y de esta forma ya podemos identificar fácilmente el resto de C y comprobar la estructura del monómero, por los dos métodos, la espectroscopia de infrarrojo y la resonancia magnética nuclear.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Caracterización de las películas poliméricas antes y después de ser irradiadas.

Condiciones de irradiación de las películas poliméricas :

Dosis (KGy)	Tiempo de exposición
100	4 minutos 25 segundos
300	12 minutos 6 segundos
500	20 minutos 9 segundos
1000	40 minutos 19 segundos

$I = 5 \text{ MA.}$

$E = 1.3 \text{ MeV.}$

$D = 24.8 \text{ KGy/minuto.}$

$d = 6 \text{ cm.}$

Haz = fijo.

Atmósfera = medio ambiente (aire)

Características físicas de las películas

Sdl alifático/12 FFBE	
0 KGy	Película transparente y flexible
100 KGy	Película transparente y flexible
300 KGy	Ligero tono amarillento , y ligeramente quebradiza
500 KGy	Amarilla, quebradiza, ligeramente quebradiza
1000 KGy	Totalmente amarilla y demasiado quebradiza Pulverizada

Bisfenol A/ 12 FFBE	
0 KGy	Película transparente y flexible
300 KGy	Quebradiza y amarillenta
1000 KGy	Totalmente amarilla y demasiado quebradiza Pulverizada

Bifenol/ 12 FFBE	
0 KGy	Película transparente y flexible
300 KGy	Película transparente y flexible
1000 KGy	Totalmente amarilla y demasiado quebradiza Pulverizada

Bisfenol O/12 FFBE	
0 KGy	Película transparente y flexible
300 KGy	Película transparente y flexible
1000 KGy	Totalmente amarilla y demasiado quebradiza Pulverizada

En el análisis de las características físicas observamos un gran deterioro de la películas poliméricas, ya que en todos los casos a altas dosis (1000 KGy) se vuelven quebradizas, lo cual indica la degradación de las películas, si se hubieran entrecruzado se hubiera formado un gel, o bien, no se hubiera vuelto quebradiza la película. También toman un color amarillento que puede deberse a la formación de enlaces conjugados.

Lo interesante de esto es que en las películas poliméricas formadas con 12-FFBE/Bifenol y 12-FFBE /Bifenol, a 300 KGy no sufren cambio físico alguno: la película sigue siendo flexible y transparente, lo que podría significar una mayor resistencia a la radiación.

Viscosimetría y Cromatografía de permeación en Gel.

Dosis (KGy)	Viscosidades $[\eta] = dL/g$		
	Bisfenol A 12-FFBE	Bifenol 12-FFBE	Bisfenol O 12-FFBE
0	0.292	0.47	0.38
300	0.04	0.10	0.16

SDL alifático/12-FFBE	
Dosis (KGy)	$[\eta] = dL/g$
0	0.65
100	0.63
300	0.38
500	0.36
1000	0.26

En la viscosimetría se observa claramente una gran disminución y esto se debe a que las películas poliméricas se están degradando, ya que el peso molécula está disminuyendo, debido a la fractura de cadenas poliméricas debida a la radiación, esto se deduce porque la viscosidad está en función del peso molecular. Esto se observa desde el momento en que se preparan las disoluciones del polímero en dimetilformamida, ya que las películas irradiadas presentan una mayor solubilidad debido a que las cadenas de polímero son más cortas, esto se explica por la teoría de soluciones de Flory-Huggins.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

SDI. alifático/12-FFBE			
Dosis (KGy)	Mn	Mw	P _D
0	53112	258932	4.87
100	38927	122682	3.15
300	23661	110123	4.65
1000	5661	14979	2.64

Bisfenol O/12-FFBE			
Dosis (KGy)	Mn	Mw	P _D
0	56514	149894	2.65
1000	5640	15886	2.81

Bifenol/12-FFBE			
Dosis (KGy)	Mn	Mw	P _D
0	52055	187318	3.59
300	28054	89087	3.17
1000	5555	17047	3.06

Bisfenol A/12-FFBE			
Dosis (KGy)	Mn	Mw	P _D
0	24138	108065	4.47
300	14509	41919	2.88
1000	5842	17109	2.92

Con la Cromatografía de Permeación en Gel, se confirmó lo que con la viscosimetría se supuso que el peso molecular disminuye considerablemente; de hecho el polímero se convierte en oligómero, el peso molecular disminuye casi 10 veces lo de su peso molecular original; también se observa aunque no es una tendencia muy clara que la polidispersidad disminuye, lo cual parece lógico ya que las cadenas se fracturan tanto que pueden llegar a ser casi del mismo tamaño.

Para darnos una idea de que tantas fracturas sufre la cadena polimérica, calculamos el rendimiento radioquímico debido a la degradación, con la ecuación de Alexander-Charlesby-Ross del capítulo III, que nos va a indicar el número de cadenas fracturadas por cada 100 eV. de energía absorbida..

Número de cadenas fracturadas por 100eV de la energía absorbida (G.).

SDL alifático/12-FFBE	
Dosis (KGy)	G.
100	0.00662084
300	0.00753842
1000	0.01522954

Bisfenol O/12-FFBE	
Dosis (KGy)	G.
1000	0.01540239

Bifenol/12-FFBE	
Dosis (KGy)	G.
300	0.00528662
1000	0.01551793

Bisfenol A/12-FFBE	
Dosis (KGy)	G.
300	0.00884399
1000	0.01252047

TESIS CON
PARTIDA DE ORIGEN

Con las tablas anteriores podemos hacer una comparación de rendimiento radioquímico de degradación, de las diferentes películas poliméricas, en la cual se ve que a una dosis de 300 KGys, la película de 12-FFBE/Bisfenol A sufre más fracturas que la de 12-FFBE/SDL alifático y este a su vez más que la de 12-FFBE/Bifenol, pero a 1000 KGys la de 12-FFBE/Bifenol se comporta igual que la película de 12-FFBE/SDL alifático y la película de 12-FFBE/Bisfenol A sufre menos fracturas.

Calorimetría Diferencial de Barrido.

Otra técnica de caracterización también importante es la Calorimetría Diferencial de Barrido, la cual nos va a dar información de la estabilidad térmica que tiene nuestro polímero antes y después de ser irradiado, en las gráficas de DSC, obtuvimos datos de su temperatura de transición vítrea (Tg), y no de temperatura de fusión (Tf), ya que nuestro polímero es amorfo y dichos polímeros no presentan Tf.

Bisfenol A/12FFBE	
Tg (°C)	93.16

SDL alifático/12FFBE	
Tg (°C)	154.32

Bifenol/12FFBE	
Tg (°C)	95.39

Bisfenol O/12FFBE	
Tg (°C)	81.82

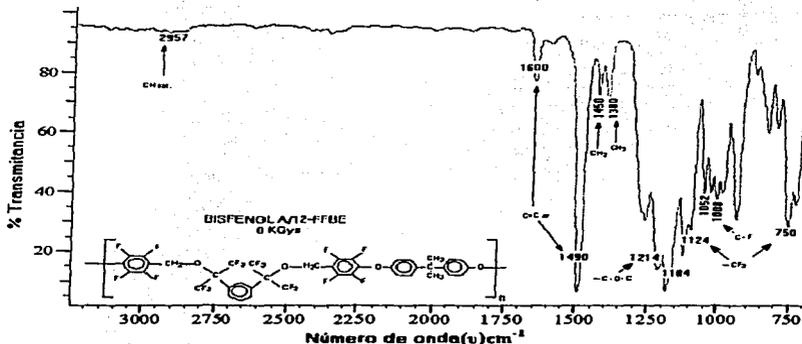
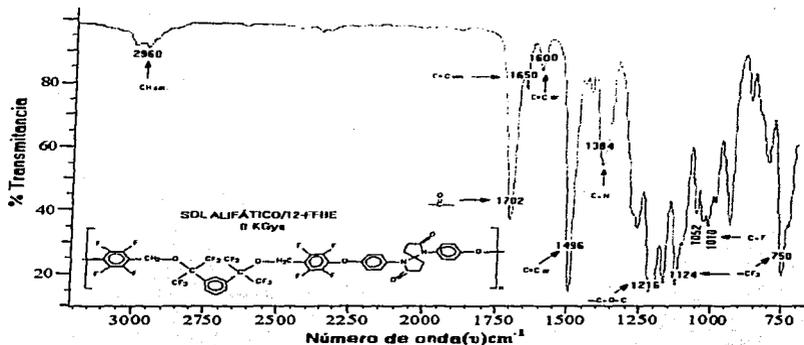
Primero caracterizamos a las películas poliméricas para comprobar que tienen una alta estabilidad térmica; en este caso la película de 12-FFBE/SDL alifático presenta la mayor Tg, las otras películas tienen una Tg muy parecida.

Después se hizo el análisis térmico de una película polimérica 12-FFBE/SDL alifático con el cual obtuvimos los siguientes resultados:

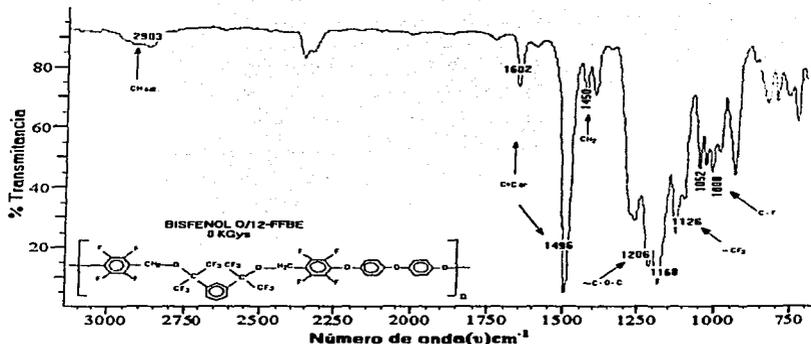
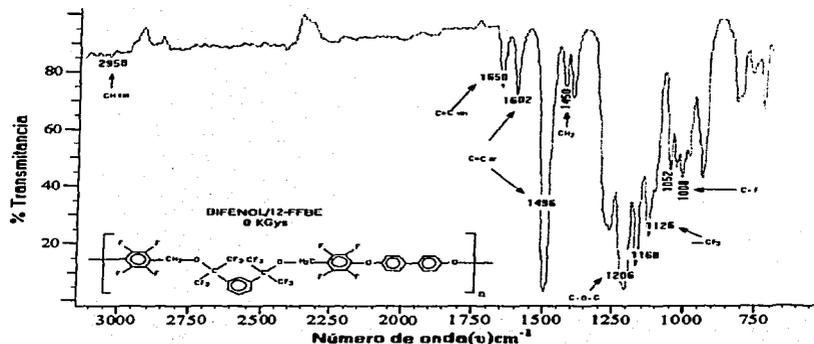
SDL alifático 12FFBE	
Dosis (KGys)	Tg (°C)
0	154.32
100	153.41
300	152.14
500	152.18
1000	145.02

Observamos que la Tg en dosis pequeñas no disminuye mucho; solo un par de grados, a dosis más altas disminuye más, lo que puede significar, es que en las películas poliméricas, no se están fracturando los carbonos fluorados sino que se mantiene en la cadena, ya que el flúor da la estabilidad térmica a la molécula, puesto sabemos que las cadenas poliméricas halogenadas no tienen una buena rotación mantienen a la molécula en un estado vítreo; además las cadenas poliméricas no halogenadas tienen una mayor movilidad y no están en estado vítreo, claro está que la Tg, también depende de la interacción de cadenas poliméricas, pero este no es el caso puesto que los polímeros son amorfos y no tienen fuerza de interacción muy grandes entre ellas.

Espectroscopia de Infrarrojo.



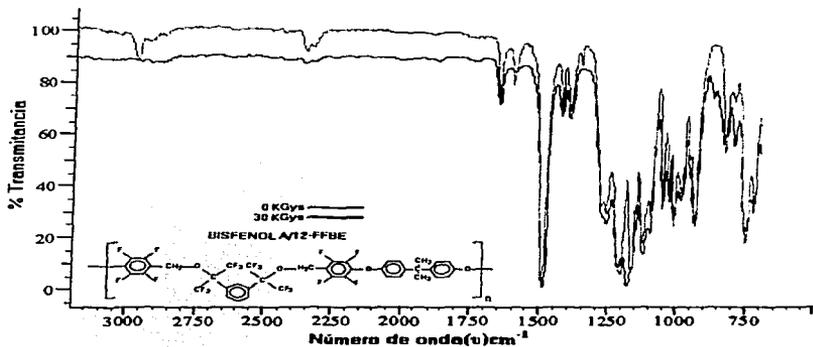
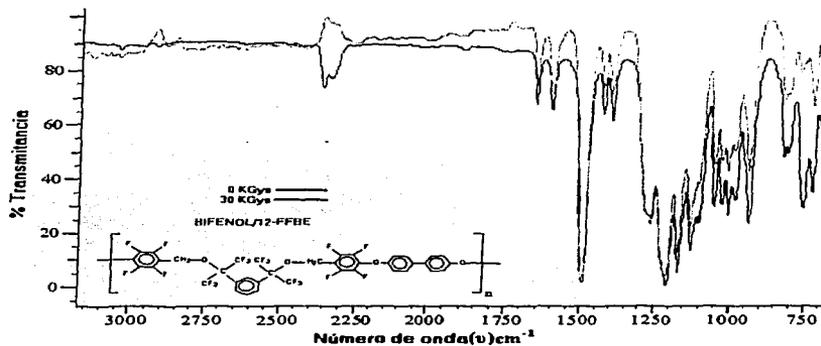
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



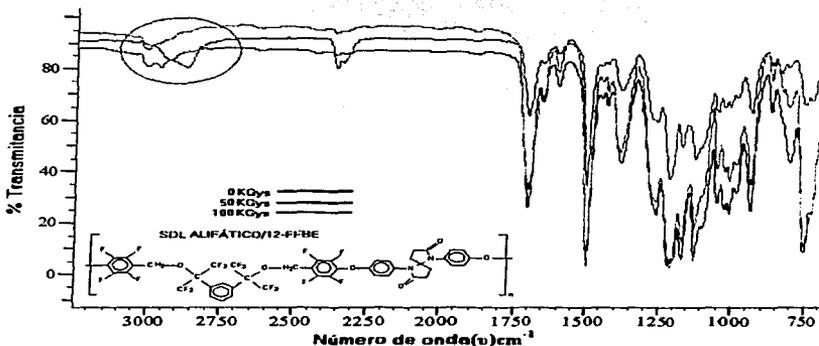
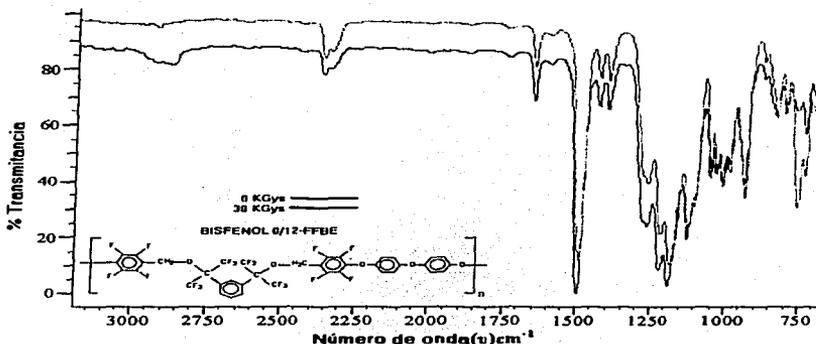
En los espectros anteriores, observamos los grupos funcionales correspondientes a cada pol3mero, esto lo hacemos con la finalidad de compararlos con los irradiados y poder detectar la presencia de alg3n nuevo grupo funcional, formado por el rearrreglo de las cadenas polim3ricas fracturadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Comparación de los espectros de infrarrojo antes y después de ser irradiados.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

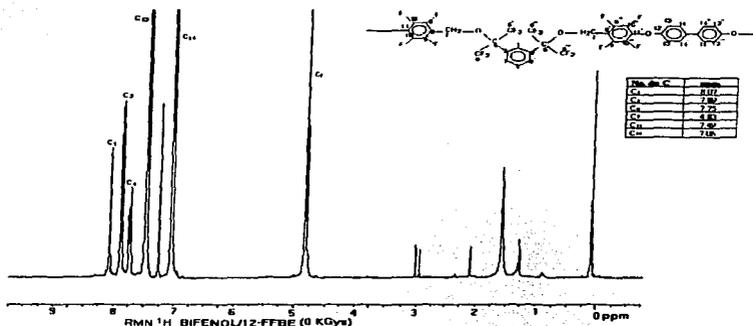


En la comparación de los espectros de infrarrojo de las películas poliméricas antes y después de ser irradiadas no observamos la presencia de un nuevo grupo funcional, si acaso en el espectro de infrarrojo de 12-FFBE/SDL alifático en la banda de 2960 cm^{-1} se ve un ligero desplazamiento en el espectro de 1000 KGy y podría indicar tal vez un señal débil de un aldehído, pero no se ve muy claro. También observamos disminución en las bandas de CF_3 -a 750 cm^{-1} lo cual hace disminuir la T_g .

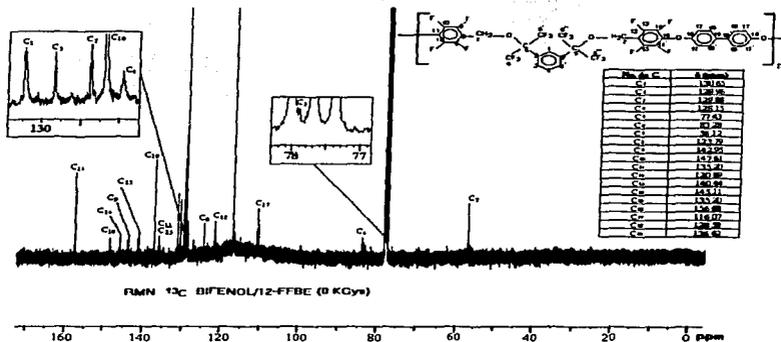
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

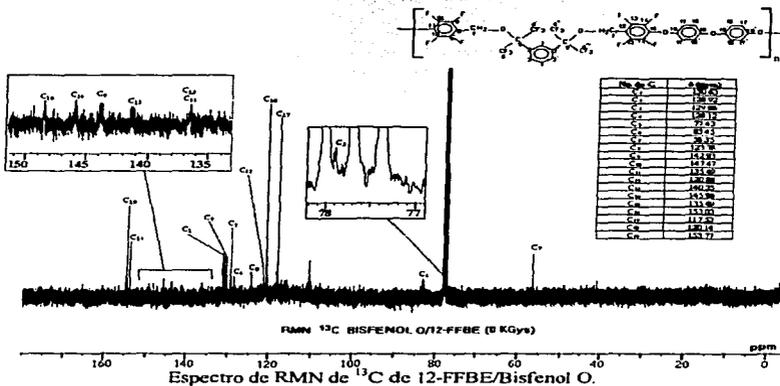
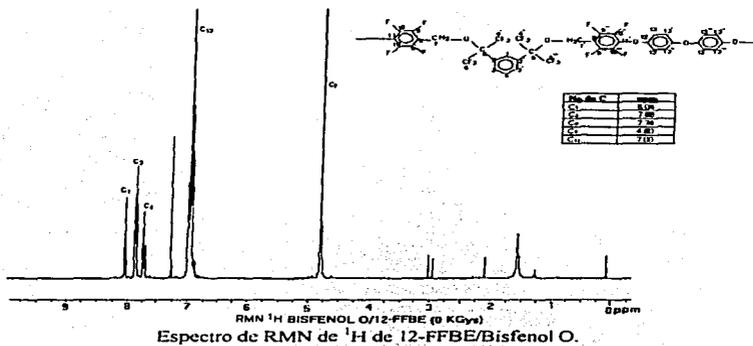
En este análisis vamos a interpretar los espectros de las moléculas sin irradiar y después hacer una comparación con los irradiados con el fin de observar nuevas señales que nos indiquen como se esta reestructurando las moléculas fracturadas.



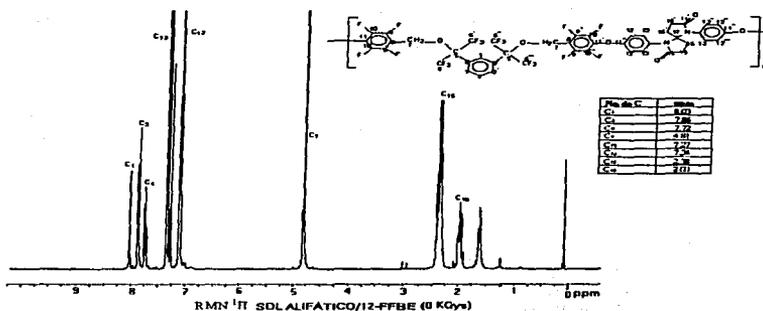
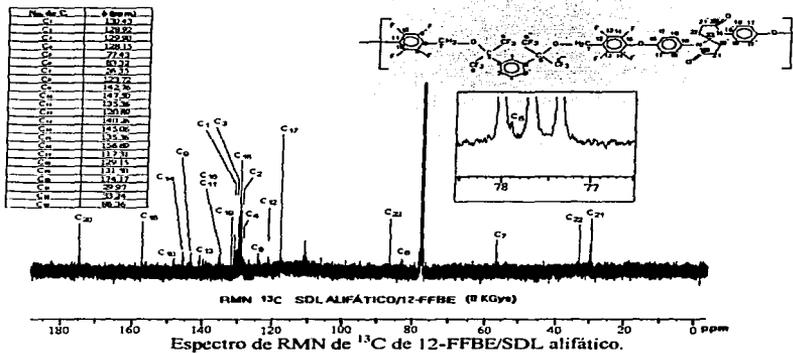
Espectro de RMN de ^1H (arriba) y de ^{13}C (abajo) de 12-FFBE/Bifenol



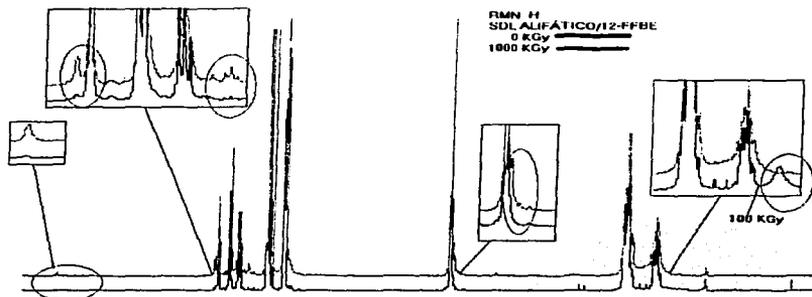
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectro de RMN de ^1H de 12-FFBE/SDL alifático.

Una vez identificados los desplazamientos químicos de cada C de todas las moléculas en el espectro de ^1H y de ^{13}C podemos hacer una comparación de espectros antes y después de ser irradiados; cabe mencionar que con esta técnica nosotros encontraremos mayor información de donde se esta fracturando la cadena polimérica.

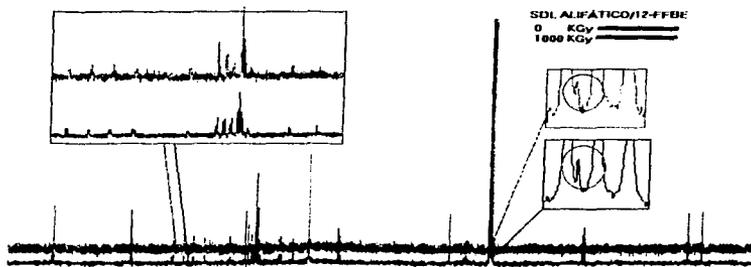


Espectro de RMN de ^1H de 12-FFBE/SDL alifático, antes y después de ser irradiado.

En la comparación del espectro de ^1H del polímero vemos la aparición de nuevas señales; la señal de la izquierda; pudiera ser un hidrógeno de un aldehído pero se ve muy débil la señal, el cual no se espera se observe en el espectro de ^{13}C ya que la abundancia no es tanta y la señal no es tan fuerte; en el extremo izquierdo se observa una parte del espectro irradiado a 100 KGy, en el cual se ve la aparición de un pico que puede ser un protón pegado a un N; por último en la ampliación de en medio del espectro vemos también la aparición nuevos picos que pueden ser protones de alcanos.

Ahora si comparamos los espectros de ^{13}C del 12-FFBE/SDL alifático vamos a observar que no se presenta cambio alguno en los desplazamientos químicos (abajo), tal vez en el tamaño de las señales, pero esto no nos dice gran cosa, pero el espectro de ^1H no está mostrando que están apareciendo nuevos carbonos protonados, por lo que realizamos un DEPT-135 para ver si existe la aparición de una nueva señal de carbono protonado.

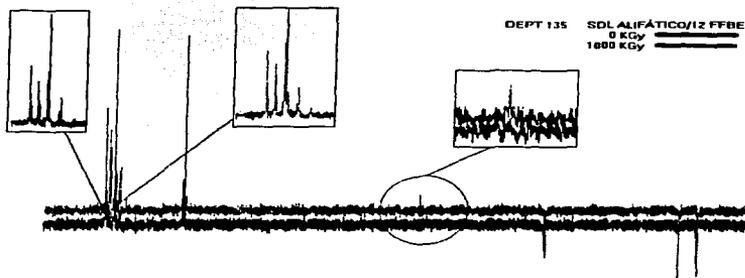
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Espectro de RMN de ^{13}C de 12-FFBE/SDL alifático antes y después de irradiar.

Una vez realizado el DEPT-135 de la película polimérica después de ser irradiada observamos algo bien interesante, aparece un nuevo carbono protonado.

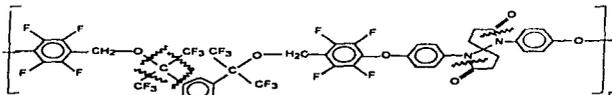


Espectro de RMN ^{13}C , DEPT-135 de 12-FFBE/SDL alifático antes y después de ser irradiado.

El carbono que aparece protonado es el C5, el cual, es el carbono cuaternario en el monómero 12-FFBE y con esto no solo encontramos en donde se está fracturando la cadena

ESTA TESIS NO SALE
 DE LA BIBLIOTECA

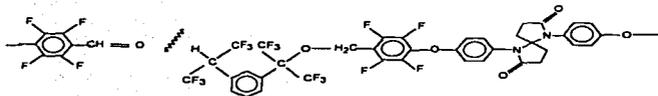
polimérica, si no que estamos comprobando que en efecto los carbonos cuaternarios y los que están pegados a un oxígeno son más susceptibles a la radiación, aunque no sabemos exactamente que enlace de este carbono es el que se fractura, pero podemos decir todas las posibilidades y descartar algunas, por ejemplo :



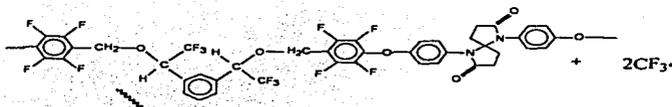
En la molécula sabemos que el carbono cuaternario se está protonando, también sabemos que no puede ser un CH_2 , puesto que en el DEPT-135, el pico tiene un desplazamiento hacia arriba por lo que puede ser solamente un CH, o bien un CH_3 .

También podemos suponer que esta molécula se está fracturando del enlace entre el carbonilo y el N, puesto que en el espectro de RMN de ^1H de 100 KGy, se observa la aparición de un nuevo pico, el cual daría un desplazamiento correspondiente a un protón unido a un N, cosa que no se vería en el espectro de ^{13}C .

La fractura en la parte del monómero 12-FFBE, puede ocurrir en el enlace C-O, pero no se muestra la formación de un grupo aldehído, tal vez en el espectro de ^1H se observa un pico muy pequeño, aunque si este fuera el caso también debería observarse en el infrarrojo, cosa que también no se observa muy bien; en el infrarrojo se alcanza a ver un pequeño desplazamiento en el pico de 2960 cm^{-1} , pero no se ve muy claro.



Otro caso podría ser



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C A P Í T U L O V I I

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

Realizamos la caracterización del monómero 1,3-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-pentafluorofenilmetoxi-2-propil)benzoceno (12-FFBE) por los métodos de espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , con la cual determinamos que la molécula no es totalmente simétrica.

Se realizó la síntesis del monómero 12-FFBE con diferentes bisfenoles (Bifenol, Bisfenol A, SDL alifático, Bisfenol O) con la que se obtuvimos polímeros de alto peso molecular.

Dentro de esta síntesis encontramos que para la formación de la sal la cantidad de K_2CO_3 en proporción con la de monómero es de 2:1, ya que si se agrega una proporción 1:1 no se obtiene la sal, y si se agregamos una proporción 4:1 se obtienen polímeros de bajo peso molecular.

También se encontró que a mayor tiempo de reacción se obtienen pesos moleculares más altos, y que si se aumenta mucho la temperatura el polímero se entrecruza.

Los polímeros obtenidos tienen una alta estabilidad térmica debido a su alta temperatura de transición vítrea y esta a su vez es debida a los grupos fluorados presentes en su estructura.

Cuando se irradian las películas poliméricas, estas no mostraron entrecruzamiento, si no que degradaron debido a la estructura química que poseen los polímeros. (carbono cuaternarios).

La dosis a la cual muestran un cambio considerable en su estructura es a 300 KGy, para el caso de las películas poliméricas formadas con bisfenol O y Bifenol no es tan fuerte el cambio y esto creemos se debe a la estabilidad por resonancia de los grupos aromáticos y a que no poseen carbonos cuaternarios, como es el caso de las películas poliméricas obtenidas con SDL alifático y Bisfenol A, por lo que se puede concluir que la película polimérica con mayor resistencia a la radiación fue la de 12-FFBE/Bifenol.

Después de ser irradiadas las películas poliméricas, conservan su alta estabilidad térmica y esto es consecuencia de que no se rompen los enlaces C-F en su estructura. Se concluye que la película polimérica con mayor estabilidad térmica es la de 12-FFBE/SDL alifático, porque su Tg, solo disminuye 10°C aproximadamente.

Se determinó por resonancia magnética nuclear de ^{13}C y de ^1H que la molécula se degrada principalmente del carbono cuaternario ubicado en el monómero 12-FFBE, por lo que si se quisiera una molécula con mayor resistencia a la radiación se debe pensar en una molécula que no contenga carbonos cuaternarios.

La degradación puede ocurrir en los cuatro enlaces que tiene el carbono cuaternario del 12-FFBE, principalmente se cree que es el enlace C-O, aunque también ocurre en el

enlace C-CF₃, ya que se ve claramente disminuye su T_g, y posiblemente a altas dosis en el enlace C-Ar donde Ar es un anillo aromático.

Creemos que posiblemente se fracturó en el enlace C-N, del SDL alifático a bajas dosis, puesto que notamos un cambio en el espectro de ¹H pero no se confirma totalmente.

En general podemos decir que la molécula 12-FFBE tiene su punto débil o su defecto en el carbono cuaternario, pero los grupos fluorados que contiene le dan una alta estabilidad térmica, aunque también depende con que tipo de bisfenol se polimerize y que aplicación queramos darle, si las requerimos para soportar altas temperaturas o bien cambios bruscos de temperatura conviene más la película polimérica 12-FFBE/SDL alifático, pero si las utilizamos para recubrimientos o aislantes los cuales estén expuestos a la radiación conviene más las películas de 12-FFBE/Bifenol o bien de 12-FFBE/Bisfenol O.

En mi opinión y desde mi punto de vista, la molécula está bien diseñada, quizá no cumpla con los requisitos para su aplicación en la industria aeroespacial, pero tal vez si para el recubrimiento de fuentes de radiación en la cual las dosis no sean tan altas y para la industria electrónica, aunque para esto se requieren otro tipos de pruebas y análisis; sin embargo pudiera ser mejor porque las cantidades en las que se utiliza son más pequeñas y este producto es de alto costo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Allinger Norma L. (1975), Química Orgánica. Editorial Reverté, S. A. España.
2. Angulo José Luis. Caracterización Fisicoquímica de Polímeros. Edit. Limusa. México.
3. Billingham Norman C., Oxidative degradation of polymers : an introduction, Polymer Preprints, 2001-1, 42, 343.
4. Bucio Emilio, John W. Fitch, Martínez Lymari, Venumbaka Sreenu R. Synthesis and characterization of new fluorine-coating polyethers.
5. Cassidy Patrick E. Irvin Jennifer A., Poly(ether)s Derived from bisphenols and Highly fluorinated Aromatics, Journal of Polymer Science. Vol 30, 1675-1679.
6. Chapiro Adolphe (1961). Radiation Chemistry of Polymeric Systems. John Wiley & sons, New York- London.
7. Charlesby A. (1960). Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press, New York.
8. Choi E-Joon, Hill David, Jung J. , Polymer Bulletin , 1993, 31, 539.
9. Choi E-Joon, Hill David, Kim Ki Yup, Pomery Peter J. , Synthesis, thermal and radiation sensitivities of fluorine containing methylene-bridged aromatic polyesters, Polymer 1997 - 14, Vol. 38, 3669-3676.
10. Dalton M. J., Feld W. A., Johnson J. A., Thiesing N. C. , Synthesis and characterization of polyarylene ether ketone phosphine oxides incorporating cycloaliphatic units for space thermal control coatings, Polymer preprints 2002-2, 43, 1150-1151.
11. Dang, T. D. Polymer preprints , 2000-2, 41, 1213-1214.
12. Daoji G, Wenjing C, Zhijian W. Journal of Fluorine Chemistry 2002; 116:59.
13. Flory, P. J. (1953). Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York.
14. Forsythe, J. S ; Hill, D. J. T. The radiation Chemistry of Fluoropolymers Progress In Polymer Science, 2000, 25, 101-136.
15. Gan, Daoji ; Cao, Wenjing ; Synthesis and surface properties of a fluorinated polyether. Journal of Fluorine Chemistry; 2002, 116, 59-63.
16. Hamciuc, C; Hamciuc, E; Bruma, M ; New aromatic polyethers containing phenylquinoxaline and 1,3,4-oxadiazole rings, Polymer, 2001, 42, 5955-5961.

17. Hu Wein, Yuhui Jin, Zhu Cunsheng, Liu Baijun, Synthesis and properties of poly(aryl ether ketone)s with (3-methyl)phenyl and (3-trifluoromethyl)phenyl side groups, *Polymer Preprints* 2003-1, 44, 982-983.
18. Katime Issa (1994), *Química Física Macromolecular*, Servicio editorial Universidad del País Vasco, Bilbao.
19. Kiefer R. L., McGlothlin D. R. Materials for High-Energy radiation shielding in space. *Polymer Preprints*, 2003-1,44,1245.
20. Kim Jae-Pil, Kang Jae-Wook, Low-loss fluorinated poly(arylene ether sulfide)s for optical waveguide devices, *Polymer Preprints*, 2001-2, 42, 250-251.
21. Kirk-Othmer, *Enciclopedia de tecnología Química*, tomo XII Edit. Hispanoamericana
22. Knip A. C. and Watts W. E., *Organic Reaction Mechanisms*, Edit. John Wiley & Sons.
23. Liaw DJ, Liaw BY, Tseng JM. *J. Polym Sci, Part A: Poly Chem* 1999; 37:2629.
24. Liu Baijun, Hu Wei, Chunhai Chen, Synthesis and characterization of novel fluorine-containing polymers with reactive side group, *Polymer Preprints*, 2001-1,42, 494-495.
25. Liu Baijun, Li Ting, Hu Wei, Fluorinated poly(aryl ether ketone) and poly(aryl ether), *Polymer Preprints*, 2002-2, 43, 1207- 1208.
26. Liu Baijun, Li Ting, Hu Wei, Fluorinated poly(aryl ether ketone) and poly(aryl ether), *Polymer Preprints*, 2002-2, 43, 1207- 1208.
27. Logothetis AL. Fluoroelastomers. In: Banks RE, Smart BE, Tatlow JC, editors. *Organofluorine chemistry: principles and commercial applications*. New York: Plenum Press, 1994. p. 373-96.
28. Logothetis AL. In: Hatada K, Kitayama T, Vogl O, editors. *Macromolecular design of polymeric materials*. New York: Marcel Dekker, 1997. p.447-55
29. Logothetis AL. *Prog Polym Sci* 1989; 14:251-96.
30. Mai Hangzhen Mai, Zhao Yaoming and Jun Wang. Study on the direct polycondensation of poly(DL-Lactic acid), *Polymer Preprints*, 2001-2, 42, 366-367.
31. McMurry J. (1994) *Química Orgánica*, 3ª. Ed. Grupo Editorial Iberoamérica. México.
32. Meehan Elizabeth, Application of Gel Permeation Chromatography to the study of polymer degradation, 2001-1, 42, 371-372.
33. Navarrete Manuel, Cabrera Luis (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos* 2ª. Ed. Facultad de Química, UNAM.

34. Nayeft S, Al-Muaikel, Talaat I, El-Emary. E. *Polymer* 2003; 39:211.
35. Odian G. (1981); *Principles of Polimerization*. 3^a. Ed. John Wiley & Sons. USA.
36. Onah EJ, Oetel U, Häußler L, Voigt D, Froeck C, Komber H. E. *Polymer* 2003; 39:127.
37. Onah E. J; Oertel, U; Voigt D; Fluorine containing poly(amide-imide)s :synthesis and formation of Langmuir-Blodgett monolayers. *European Polymer Journal*, 2003, 39, 127-134.
38. Paper presentation at DesMarceau DD. *Fluoropolymer 2002 Savannah, Goergia 2002*.
39. Paper presentation at Ober C K: *Fluoropolymer 2002 Savannah, Goergia 2002: 4*.
40. Rinaldi L, Peter, Assemat Olivier and Li Lan, Triple resonance multidimensional solution NMR of Fluoropolymers : Problems, Solution and Results. *Polymer Preprints*, 2001-1,42, 9-10.
41. Salamone Joseph C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 4 ,F-G.
42. Scheirs John (1997). *Modern Fluoropolymers, High performance polymers for diverse applications*. Wiley series in polymer science. John Wiley & sons, New York.
43. Seymour, R. B (1971). *Introduction of Polymer Chemistry*. McGraw-Hill, New York.
44. Shoonover John R, Zhang Shuliang L. *Polymer Degradation study by factor analysis of GPC/FTIR Data*. *Polymer Preprints* 2001-1,42, 381-382.
45. Suresh S. , chen Shengrong, Topping Chris M., Perfluorocyclobutyl (PFCB) copolymers for electro-optics, *Polymer Preprints* 2003-1, 44, 1161-1162.
46. Ureta Barrón Ernesto (1996). *Polímeros. Estructura, Propiedades y Aplicaciones*. Editorial Limusa, México.
47. Vázquez Margarito, Ruiz César, Fernández Francisco y Adem Esbaide (1992). *Manual de operación y mantenimiento del acelerador Van de Graaff para electrones (2 MeV)*. Dpto. de Física experimental, Instituto de Física , UNAM.
48. Weisse Hilmar, Helmut Keul, Hartwing Höcker, A new route to carboxylated poly(ether sulfone)s: synthesis and characterization. *Polymer*, 2001,42, 5973-5978.
49. Weisse H, Keul H, Höcker H. *Polymer* 2001; 42:5973.
50. Wilks Edwards S., *Industrial Polymers Handbook, Products, Processes, Applications*. Vol. I *Polimerization Processes synthetic polymers*, Edit. Wiley- VCH.

51. Wilson Joseph E. (1974). *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics*. Marcel Dekker, Inc. New York.
52. Young Philip R, Slemph Wayne S., space environmental effects on selected long duration exposure facility polymeric materials, *American Chemical Society* 1993, 278-304.
53. Zhang Li, Huang Wei-Yuan, Synthesis of polyfluorinated aromatic polyesters, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, 102, 55-59.
54. Zhou Hongwei, Kun Xie, Zhang Shuying, Synthesis and characterization of aromatic polyimides with pendant trifluoromethylphenyl groups, *Polymer Preprints*, 2001-1, 42, 526-527.