



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CINCO
POLIÉSTERES POLIDIACETILÉNICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

GERARDO MENDOZA CUAUTLA

Director de Tesis: Dr. Takeshi Ogawa Murata

Presidente: M. en C. Esteban Minor Pérez

Vocal: Dr. Takeshi Ogawa Murata

Secretario: Dr. Néstor Noé López Castillo

Suplente: I.I.Q. Alejandro Rubio Martínez

Suplente: Q. Francisco Silva Flores

MÉXICO, D.F.

MARZO 2007





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.

DEDICATORIAS

Dedicada a mis padres **Cenobio y Martha**, con quienes (aunque tardíamente) comparto esta meta, pues mi esfuerzo no es sino el fruto de su continuo esfuerzo y mi satisfacción no es mayor que la de ellos, pues en todo momento con su cariño y apoyo me han respaldado e impulsado. Me siento orgulloso de pertenecer a su familia.

Junto a mis padres quiero dedicar este trabajo a mis hermanos **Guillermo, Carlos y Verónica** a quienes admiro profundamente y a quienes agradezco haber compartido juntos la vida, recibiendo el apoyo mutuo e incondicional.

También dedico esta pequeña obra a mi esposa, confidente y amiga **Luz** a quien amo profundamente y agradezco no haber desesperado tan frecuentemente, como lo merecía mi desidia.

A mi hija **Celeste** quien, con su impulsó final, me ofreció la oportunidad de mirar nuevamente las cosas a través de sus ojos inocentes y ver que las metas se deben superar.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Takeshi Ogawa profesor e investigador del Instituto de investigación de Materiales de la U.N.A.M. a quien no sé si agradecer su tiempo, su asesoría y su guía en la elaboración de este trabajo o agradecerle que soportó estoicamente ver llegar a su fin un trabajo que debió haberse concluido hace diez años.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza en donde realicé mis estudios forjándome profesionalmente.

Al Instituto de Investigación de Materiales quien proporcionó los medios e instalaciones, así como la valiosa y necesaria información para la elaboración del trabajo.

Al Dr. Serguei Fomine quien siempre se encontró a mi lado en los momentos que la fase experimental lo requería.

A los revisores de esta tesis, cuyas observaciones y recomendaciones fueron valiosas aportaciones que enriquecieron esta pequeña obra.

A la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS), mi lugar de trabajo.

Al apoyo de quienes fueron y han sido mis compañeros y jefes en la CNSNS: M. en C. Hermenegildo Maldonado Mercado, al Fís. Mardonio Jiménez Rojas, a los Ing. Jorge Luís Sepúlveda, Emilio Ordóñez y Antonia Castañeda .

Al Grupo Rústico Teatral de la U.N.A.M. con quienes he forjado una maravillosa amistad, viéndonos crecer no solo intelectualmente sino emocionalmente. Gracias Lic. Raúl Ruvalcaba y Lic. Araceli Alcazar, gracias Fernando, Víctor, Isabel, Juanote, Joaquín, Martín, Beto, Izquierdo, César y Adrián.

A mis amigos quienes siempre han estado a mi lado: Ruth Ketsilia García Barzanallana Dorantes, José Antonio de León Reséndiz, Mario Arturo Reyes, Elvia Palma, Ignacio Jiménez, Josué Abraham Balam, Alicia González.

CONTENIDO

	Pag.
<u>OBJETIVO</u>	1
<u>INTRODUCCIÓN</u>	2
<hr/>	
<u>CAPÍTULO I</u>	
<u>GENERALIDADES</u>	6
1.1 POLÍMEROS	6
1.2 HISTORIA DE LA CIENCIA MACROMOLECULAR	7
1.2.1 PRIMERAS INVESIGACIONES	7
1.2.1.1 Polímeros Naturales	7
1.2.2.2 Polímeros Sintéticos	8
1.2.2 EL NACIMIENTO DE LA CIENCIA MACROMOLECULAR	9
1.2.2.1 Aceptación de la existencia macromolecular	9
1.2.2.2 El problema de los grupos terminales	9
1.3 ¿QUÉ SON LOS POLÍMEROS?	10
1.3.1 ESQUELETOS ESTRUCTURALES DE LAS CADENAS POLIMÉRICAS	13
1.3.2 HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS	14
1.3.2.1 Homopolímeros	14
1.3.2.2 Copolímeros	14
1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	16
1.5 PESO MOLECULAR Y GRADO DE POLIMERIZACIÓN	18
1.5.1 DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR	19
1.6 POLÍMEROS CRISTALINOS CONTRA AMORFOS	21
1.6.1 FACTORES QUE AFECTAN EL GRADO DE CRISTALINIDAD	22
1.6.1.1 Regularidad estructural	22
1.6.1.2 Polaridad	27
1.6.2 FACTORES CINÉTICOS QUE CONTROLAN LA CRISTALIZACIÓN	28
1.6.2.1 Flexibilidad de las moléculas	28
1.7 LOS POLIDIACETILENOS	31
1.7.1 ¿QUÉ SON LOS PDA's	31
1.7.2 POLIMERIZACIÓN TOPOQUÍMICA	32
1.7.3 PREPARACIÓN DE PDA's	35
<hr/>	
<u>CAPÍTULO II</u>	
<u>SÍNTESIS</u>	39
2.1 POLIMEROS DE ADICIÓN Y CONDENSACIÓN	39
2.2 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	40
2.2.1 POLIÉSTERES	41

2.3	POLIMERIZACIÓN DE CADENA	43
2.3.1	POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES	44
2.3.2	SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN	47
2.3.2	MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN IÓNICA	48
2.3.3	POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA	49
2.3.4	POLIMERIZACIÓN CATIONICA	51
2.4	QUÍMICA DE LOS ACETILENOS	52
2.4.1	ACOPLAMIENTO DE ACETILENOS TERMINALES EN LA PRESENCIA DE SALES CUPROSAS: ACOPLAMIENTO GLASER	54
2.4.1.1	Factores de Reacción	55
2.4.2	ACOPLAMIENTO DE ACETILENOS TERMINALES POR SALES CÚPRICAS DE PIRIDINA: ACOPLAMIENTO EGLINTON	58
2.4.2.1	Características Experimentales	58
2.4.2.2	Factores de Reacción	58
2.4.2.3	Alcance de la Reacción	59

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN 60

3.1	MEDICIÓN DEL PESO Y TAMAÑO MOLECULAR	61
3.1.1	CROMATOGRAFÍA DE PERMEABILIDAD EN GEL	61
3.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	63
3.2.1	INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS EN INFRARROJO	68
3.2.1.1	Alquinos	69
3.2.1.2	Ésteres	70
3.3	RADIACIÓN ULTRAVIOLETA	71
3.4	ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	72
3.5	ANÁLISIS TÉRMICO	75
3.5.1	ANÁLISIS DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	76
3.5.2	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	77

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL 81

4.1	SÍNTESIS DEL CLORURO DE AZELAOILO	84
4.1.1	MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS	84
4.1.1.1	Material y Equipo	84
4.1.1.2	Reactivos	84
4.1.2	PROCEDIMIENTO	85
4.1.3	COMENTARIOS	86
4.2	SÍNTESIS DEL MONÓMERO	87
4.2.1	MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS	88
4.2.1.1	Material y Equipo	88
4.2.1.2	Reactivos	88
4.2.2	PROCEDIMIENTO	89
4.2.2.1	Azelato de Di(Propil-2-ilo)	89

	4.2.2.2	Azelato de Di(Butin-3-ilo)	90
	4.2.2.3	Azelato de Di(Pentin-4-ilo)	90
	4.2.2.4	Azelato de Di(Hexin-5-ilo)	91
	4.2.2.5	Azelato de Di(Undecin-10-ilo)	92
4.3		PREPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS	93
	4.3.1	SÍNTESIS POR POLIACOPLAMIENTO OXIDATIVO	93
	4.3.1.1	Método Neyra-Ogawa	93
	4.3.2	MATERIAL EQUIPO Y REACTIVOS	94
	4.3.2.1	Material y Equipo	94
	4.3.2.2	Reactivos	94
	4.3.4	PROCEDIMIENTO	95
	4.3.4.1	Síntesis del Poli(Azelato de hexa-2,4-diinileno)	95
	4.3.4.2	Síntesis del Poli(Azelato de octa-3,5-diinileno)	96
	4.3.4.3	Síntesis del Poli(Azelato de deca-4,6-diinileno)	97
	4.3.4.4	Síntesis del Poli(Azelato de dodeca-5,7-diinileno)	97
	4.3.4.5	Síntesis del Poli(Azelato de docosa-10,12-diinileno)	97

CAPÍTULO V

		RESULTADOS	99
FIG. 5.1		ESPECTRO IR DEL CLORURO DE AZELAILOLO	101
		PESO MOLECULAR	102
FIG. 5.2		ESPECTRO IR DEL AZELATO DE DI(PROPIL-2-ILO)	103
FIG. 5.3		ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4,DIINILENO)	104
FIG. 5.4		ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO) IRRADIADO CON LUZ U.V.	105
FIG. 5.5		DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO)	106
FIG. 5.6		DSC DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO)	107
FIG. 5.7		TGA DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO)	108
FIG. 5.8		ESPECTRO IR DEL AZELATO DE DI(BUTIN-3-ILO)	109
FIG. 5.9		ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5-DIINILENO)	110
FIG. 5.10		ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5-DIINILENO IRRADIADO CON LUZ U.V.	111
FIG. 5.11		DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5- DIINILENO)	112
FIG. 5.12		DSC DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5- DIINILENO)	113
FIG. 5.13		TGA DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5- DIINILENO)	114
FIG. 5.14		ESPECTRO IR DEL AZELATO DE DI(PENTIN-4-ILO)	115
FIG. 5.15		ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO)	116
FIG. 5.16		ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO) IRRADIADO CON LUZ U.V.	117
FIG. 5.17		DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO)	118
FIG. 5.18		DSC DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO)	119
FIG. 5.19		TGA DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO)	120

FIG. 5.20	ESPECTRO U.V. VISIBLE	121
FIG. 5.21	ESPECTRO IR DEL AZELATO DE DI(HEXIN-5-ILO)	122
FIG. 5.22	ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO)	123
FIG. 5.23	ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO) IRRADIADO CON LUZ U.V.	124
FIG. 5.24	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO)	125
FIG. 5.25	DSC DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO)	126
FIG. 5.26	TGA DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO)	127
FIG. 5.27	ESPECTRO IR DEL AZELATO DE DI(UNDECIN-10-ILO)	128
FIG. 5.28	ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO)	129
FIG. 5.29	ESPECTRO IR DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO IRRADIADO CON LUZ U.V.	130
FIG. 5.30	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO)	131
FIG. 5.31	DSC DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO)	132
FIG. 5.32	TGA DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO)	133

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE RESULTADOS 134

6.1	CLORURO DE ÁCIDO	134
6.2	MONÓMEROS	135
6.3	POLÍMEROS	136
6.3.1	ESPECTROS IR DE LOS POLÍMEROS	137
6.3.2	ESPECTROS IR DE LOS POLÍMEROS IRRADIADOS CON U.V.	138
6.3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (CRISTALINIDAD)	139
6.3.4	PROPIEDADES TÉRMICAS	140
6.3.4.1	DSC	140
6.3.4.2	TGA	140

CONCLUSIONES

141

GLOSARIO

144

BIBLIOGRAFIA

145

ANEXOS

148

OBJETIVO

Objetivo: “Sintetizar y caracterizar 5 nuevos poliésteres polidiacetilénicos (PDA´s), a partir de diésteres diacetilénicos, con el fin de estudiar sus propiedades térmicas y ópticas”.

Se sintetizarán y caracterizarán los siguientes 5 poliésteres polidiacetilénicos: (1) Poli(azelato de hexa-2,4-diinileno); (2) Poli(azelato de octa-3,5-diinileno); (3) Poli(azelato de deca-4,6-diinileno); (4) Poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno) y (5) Poli(azelato de docosa-10,12-diinileno), a partir del poliacoplamiento oxidativo de sus correspondientes monómeros: (a) Azelato de di(propil-2-ilo); (b) Azelato de di(butín-3-ilo); (c) Azelato de di(pentín-4-ilo); (d) Azelato de di(hexin-5-ilo); y (e) Azelato de di(undecin-10-ilo) respectivamente.

Para lograr lo anterior, previamente se realizarán una serie de reacciones químicas, siendo la primera la correspondiente entre un haluro de acilo (ácido azelaico) con cloruro de tionilo, a fin de obtener su cloruro de acilo (cloruro de azelaoilo). Segundo, se sintetizarán los monómeros a partir de la alcoholisis del cloruro de azelaoilo con su alcohol acetilénico correspondiente. Tercero, se sintetizarán los cinco polímeros descritos en el segundo párrafo, a partir de cada uno de los monómeros sintetizados mediante la reacción de poliacoplamiento oxidativo, empleando como solvente 1, 2- diclorobenceno y el complejo CuCl/TMDA como catalizador

Por último, se caracterizará a los polímeros sintetizados mediante espectroscopia infrarroja, radiación ultravioleta, rayos-X, peso molecular promedio, análisis termogravimétrico, y análisis diferencial de barrido.

INTRODUCCIÓN

“Las mentes bien preparadas son los monumentos en que el conocimiento permanece grabado con mayor seguridad”.

Jean Jacques Rousseau.

El mundo en el que vivimos, bañado en la luz electrónica de la tecnología, sería inimaginable sin los polímeros. El desarrollo y comodidad de las sociedades presentes y futuras agradecerán el desarrollo generado en el estudio de la síntesis de los polímeros. Un polímero, esta compuesto de larguísimas cadenas que urden una trama semejante a un telar. Las “hebras de estos telares”, están formadas por segmentos más cortos llamados monómeros. La combinación de monómeros diferentes, en posiciones diferentes, dan polímeros diferentes. Con estos materiales se pueden fabricar plásticos, hules, fibras, etc. que se encuentran presentes en todos los electrodomésticos, en los aparatos eléctricos y electrónicos, en telas, pisos, pinturas, óptica, órganos sintéticos, membranas, juguetes, aviones, etc. Nuestra vida sería profundamente distinta sin los polímeros. ¡Y eso no es nada!, en un futuro no muy lejano veremos una nueva revolución “la de los polímeros de alta tecnología, ejemplo los superplásticos”; que invadirán todo para transformar nuestra vida de modo radical.

Quizá una de las principales causas por las que países subdesarrollados como el nuestro, vean reducidas sus probabilidades de crecimiento científico e industrial, se deba a la escasa inversión en proyectos de investigación, lo cual desalienta la realización de tales trabajos conformándose con importar tecnologías, que generalmente son costosas. Ésta, entre otras causas, contribuye a que la industria mexicana no alcance el nivel competitivo esperado, en un mercado internacional cambiante, no permitiendo generar los procesos idóneos con las características propias que nuestro país requiere.

Es quizá por ello que una de las ramas de la investigación que ha recibido poca atención a nivel nacional es la síntesis de polímeros, y en específico la investigación sobre polidiacetilenos (PDAs). Es necesario mencionar que los polidiacetilenos pertenecen a la clase de polímeros altamente conjugados que más se han investigado para el estudio de la óptica no lineal de tercer orden, debido a que presentan la conjugación de enlaces doble-sencillo-triple-sencillo de las unidades repetitivas que los conforman, ver figura 1.

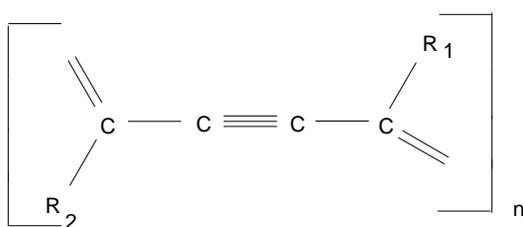


Figura 1. Estructura de los polidiacetilenos.

A este tipo de materiales se les ha encontrado diversas aplicaciones que van desde la fabricación de chips, microcircuitos eléctricos, platos poligráficos offset, hasta la fabricación de materiales que son empleados para determinar la cantidad de radiación ionizante

depositada en una masa dada, mejor conocidos como dosímetros.

Uno de los métodos más socorridos para la síntesis de polímeros que contienen grupos diacetilénicos (DA) es el llamado *poliacoplamiento oxidativo de monómeros acetilénicos terminales*, el cual emplea sales de cobre como catalizador, ver figura 2.



Figura 2. Reacción del poliacoplamiento oxidativo de monómeros acetilénicos terminales.

Estos materiales en forma de películas delgadas, bajo irradiación o calentamiento, sufren la llamada polimerización topoquímica o de entrecruzamiento y cuyo resultado es la producción de

materiales altamente reticulados, los cuales una vez sintetizados, ofrecen a la vista diversas tonalidades que van desde el rojo al azul, ver figura 3.

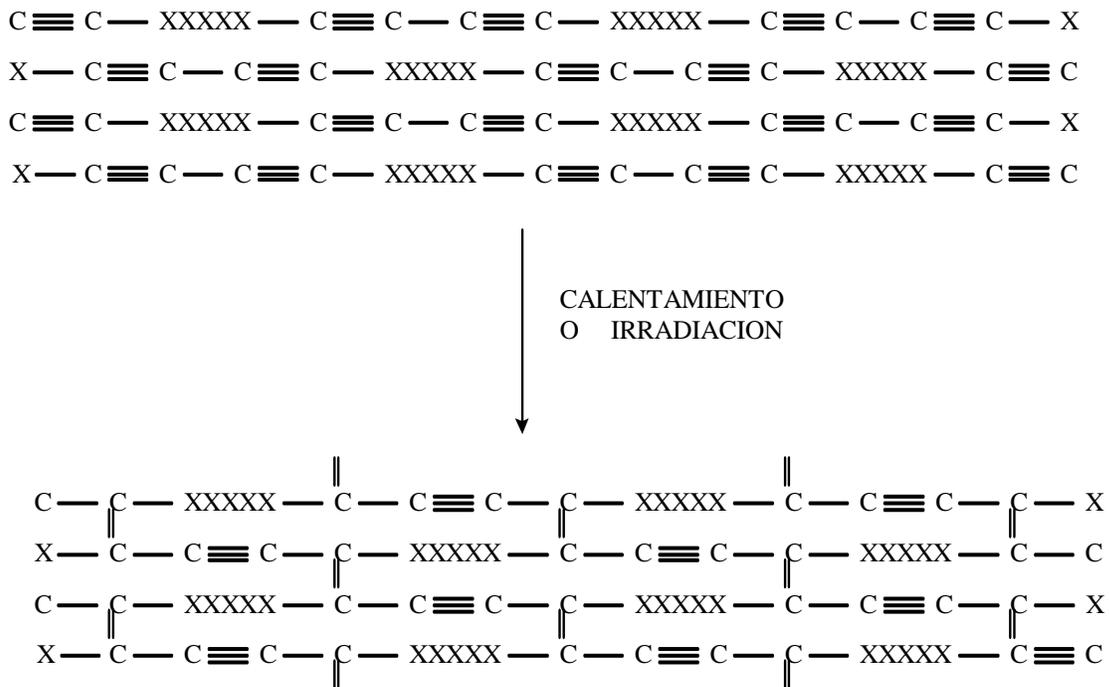


Figura 3. Modelo Esquemático de la polimerización topoquímica de grupos diacetilénicos. El grupo representado como XXXXX corresponde al espaciador que se encontraría ubicado entre los grupos acetilénicos de la cadena.

Los polidiacetilenos se preparan mediante la polimerización del monómero en estado sólido (*polimerización topoquímica*); y se lleva a cabo mediante la transición directa del monómero en estado cristalino al polímero en estado cristalino sin algún cambio significativo en la estructura del cristal.

En el capítulo I se realizará una revisión acerca de los conceptos básicos sobre el estudio de los polímeros, así como algunos conocimientos necesarios sobre los polidiacetilenos que permitirán al lector entender el desarrollo del trabajo. En el capítulo II se realizará un estudio sobre los

métodos sintéticos de los polímeros. En el capítulo III se hablará sobre los métodos de caracterización de polímeros, necesarios en esta tesis. Los capítulos siguientes (IV, V, VI) se concretan a explicar la parte experimental, resultados y análisis de los polímeros sintetizados en el laboratorio. Finalmente se realizarán las conclusiones y recomendaciones de los resultados obtenidos.

GENERALIDADES

**“Estimado colega. Abandone la idea de moléculas grandes,...., no puede existir una cosa tal, como una macromolécula”
Recomendación dada a Hermann Staudinger**

1.1. POLÍMEROS

Aún cuando inicialmente, en México, la incursión de los polímeros fue lenta, ésta ha crecido a pasos acelerados debido que a estos materiales se les ha encontrado un gran número de aplicaciones. No obstante que la mayor parte de la tecnología y los procesos empleados para su fabricación no son producto de la investigación nacional, la creciente demanda de diversos polímeros en el mercado han provocado que las industrias que se relacionan con su estudio y fabricación, se vean obligadas a incrementar, lenta pero sostenidamente, el empleo de químicos e ingenieros químicos para que laboren dentro de sus plantas en la producción, desarrollo y síntesis de estos materiales.

Aunque hoy en día, dentro de los círculos científicos especializados se habla de la existencia de macromoléculas, esto no hubiera sido posible sin los trabajos realizados por gente como Staudinger y Carothers (entre otros), quienes establecieron los aspectos químicos de los polímeros en una base científica firme.

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos. Los polímeros biológicos son la base de la vida y de la inteligencia. Los polímeros no biológicos son aquellos materiales sintéticos utilizados para plásticos, fibras y elastómeros; así como algunos polímeros naturales tales como el caucho, la lana y la celulosa.

1.2. HISTORIA DE LA CIENCIA MACROMOLECULAR

1.2.1. PRIMERAS INVESTIGACIONES

1.2.1.1 Polímeros naturales. Para sobrevivir, el hombre ha dependido de materiales vegetales y animales, y es sabido que las gomas y resinas naturales se usan desde hace miles de años. El asfalto era utilizado desde los tiempos prebíblicos; los antiguos griegos ya conocían el ámbar, y los romanos utilizaban el mastique en sus construcciones.

Hace más de un siglo que se reconocieron las propiedades de los polímeros naturales. Se propuso el término “coloidal” para distinguir a estos materiales de aquellos que se obtenían en forma cristalina y se les consideró el cuarto estado de la materia, similar al estado gaseoso, líquido y sólido. Se pensaba que los materiales coloidales estaban formados de materiales con altos pesos moleculares; esto no pudo comprobarse hasta que Raoult y Van’t Hoff (80’s) estimaron por primera vez los pesos moleculares. Tiempo después se pudieron medir pesos moleculares del orden de 10000 a 40000 para sustancias tales como el caucho, el almidón y el nitrato de celulosa. Pese a esto los científicos no aceptaban la idea de que pudieran existir grandes moléculas debido a dos razones: (1) Las verdaderas macromoléculas no podían distinguirse de otras sustancias coloidales, ya que también se podían obtener en forma no coloidal; así es que se daba por sentado que la ley de Raoult de las disoluciones no se aplicaba a ningún material en el estado coloidal. (2) En un intento erróneo por explicar este fenómeno, con frecuencia se recurría a

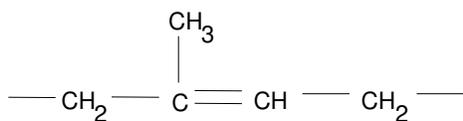


Figura. 1.1. Fórmula del Caucho

la idea de que estas estructuras se formaban bajo complejos de coordinación y bajo la asociación de moléculas formando agregados físicos de pequeñas moléculas. No fue sino hasta principios del siglo XX cuando se demostró que el caucho

estaba constituido de una unidad repetitiva llamada monómero, ver figura 1.1. En aquel entonces se creía que el caucho estaba formado de breves secuencias de esta unidad, ordenadas en cadenas o en estructuras cíclicas, ver figura 1.2. Se creía que los grupos terminales, que no podían encontrarse químicamente, favorecían la estructura del anillo, permitiendo que la molécula de caucho se dispusiera en un anillo manteniendo dichos anillos juntos por asociación dando como resultado un material coloidal.

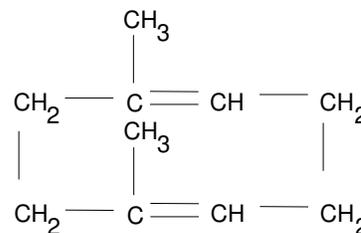


Figura 1.2

1.2.1.2. Polímeros sintéticos. La búsqueda de compuestos puros, produjo el descubrimiento de muchas sustancia poliméricas distintas a los aceites, alquitranes o residuos no destilables. Fue así que se pudieron aislar algunos polímeros con grados de polimerización de hasta 6 moléculas, asignándole correctamente las estructuras que los conformaban; y fue hasta entonces que se comprendió el concepto de estructuras con altos pesos moleculares por condensación continuada.

En las décadas siguientes se prepararon otros polímeros empleando las técnicas de condensación y como las teorías de agregación molecular cobraron popularidad, se les asignaron a los productos estructuras que comprendían pequeños anillos que eran mantenidos juntos por fuerzas de enlace secundarias. Así se descubrieron algunos polímeros de vinilo, el estireno fue polimerizado en 1839, el isopreno en 1879, y el ácido metacrílico en 1880; asignándoles una vez más estructuras cíclicas unidas por valencias parciales.

1.2.2. EL NACIMIENTO DE LA CIENCIA DE LOS POLÍMEROS

1.2.2.1. Aceptación de la existencia macromolecular. Gracias a los esfuerzos de Staudinger (Premio Nobel, 1953) en 1920 se aceptó la hipótesis macromolecular [21*], siendo además el pionero en proponer fórmulas de cadenas largas para el poliestireno, el caucho y el polioximetileno. Tiempo después y bajo mediciones más cuidadosas de los pesos moleculares se confirmó la existencia de lo que se denominó “macromoléculas”. Luego se hicieron estudios con rayos-X que mostraban la estructura de la celulosa y otros polímeros compatibles con fórmulas de cadena. Posteriormente Carothers (1929, 1931) realizó una notable serie de investigaciones que proporcionaron pruebas cuantitativas que verificaron la teoría macromolecular [20*].

1.2.2.2. El problema de los grupos terminales. Pero la teoría macromolecular tenía un problema, los métodos químicos de la época no podían determinar los grupos terminales que poseían las moléculas de cadena larga, y es que el grado de polimerización de un polímero es de por lo menos de varios centenares de monómeros. Pero Staudinger (1925) sugirió que no eran necesarios grupos terminales debido al tamaño de las moléculas. Se estableció también la hipótesis de estructuras de grandes anillos (Staudinger 1928), y este concepto fue popular durante muchos años hasta que Flory, en sus trabajos (1937, [22* y 23*]) elucidó el mecanismo de la polimerización por reacción en cadena, en la que demostró que los extremos de las cadenas de los polímeros son estructuras normales, de valencia satisfecha.

1.3. ¿QUE SON LOS POLÍMEROS?

Un *polímero*, altopolímero o macromolécula se produce por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas o unidades repetitivas llamadas “*monómeros*”. Estos monómeros forman enormes cadenas, generalmente a través de enlaces covalentes, con las estructuras mas diversas, algunos con formas de fideos, otros con ramificaciones, enmarañados o redes tridimensionales. De esta manera la unidad repetitiva del policloruro de vinilo es $-(CH_2 CH Cl)_n-$; por lo que su monómero es el cloruro de vinilo, $(CH_2=CH Cl)$.

Se sabe que los polímeros tienen mejores propiedades mecánicas que la que posee su monómero, debido a su composición química y a las fuerzas de atracción que existe entre las cadenas poliméricas. Dichas fuerzas de atracción se pueden clasificar en:

(1). *Fuerzas de Van Der Waals*. A estas fuerzas también se les conoce como fuerzas de dispersión, estando presentes en moléculas de muy baja polaridad como por ejemplo en los

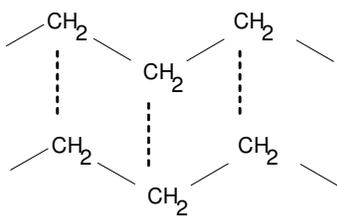


Figura 1.3. Representación de las fuerzas de Van Der Waals

hidrocarburos, y provienen de dipolos transitorios como resultado del movimiento de los electrones en la molécula. Mientras una porción de la molécula se vuelve ligeramente con carga negativa otra porción se torna con carga positiva formándose dipolos no permanentes los cuales producen atracciones electrostáticas muy débiles en moléculas de tamaño normal, ver figura 1.3. Las

moléculas con cadenas ramificadas no pueden acercarse tan estrechamente y por consiguiente las fuerzas de Van Der Waals son menores. Es por ello que las sustancias con moléculas de estructura lineal poseen puntos de ebullición superiores, si se comparan a aquellas sustancias de moléculas ramificadas de estructura y pesos moleculares similares, debido a que se requiere proporcionar más energía para vencer las atracciones de Van Der Waals.

(2). **Fuerzas de atracción o fuerzas dipolo.** Las fuerzas dipolo se deben a la atracción de

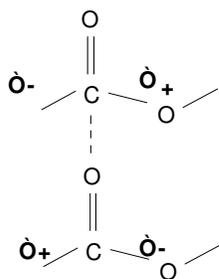


Fig. 1.4

dipolos permanentes. Cuando diferentes átomos de una molécula llevan cargas eléctricas iguales y opuestas, se dice que la molécula es polar o que tiene un momento dipolar. A distancias grandes dicha molécula actúa como un sistema eléctricamente neutro, pero a las distancias moleculares la separación de carga se hace significativa y posee una fuerza neta de

atracción intermolecular. La magnitud de la energía de interacción depende de que los dipolos estén alineados mutuamente. A este tipo de orientación molecular se opone siempre la agitación térmica, es por eso que la fuerza dipolo depende grandemente de la temperatura, por ejemplo los poliésteres, (Fig. 1.4). Se sabe que este tipo de atracciones son más fuertes que la anterior.

(3). **Fuerzas de inducción.** Las moléculas no polares se atraen entre si mediante interacciones débiles dipolo-dipolo llamadas fuerzas de inducción o fuerzas de London, que surgen como consecuencia de dipolos inducidos en una molécula por otra. En este caso, los electrones de una molécula son débilmente atraídos hacia el núcleo de otra, pero entonces los electrones de esta son repelidos por los electrones de la primera. El resultado es una distribución desigual de la densidad electrónica y en consecuencia un dipolo inducido. La facilidad con que se realizan los desplazamientos electrónicos y nucleares se llama polarizabilidad de la molécula. La energía de la fuerza de inducción es siempre pequeña e independiente de la temperatura.

(4). **Puente de Hidrógeno.** Un tipo de interacción especialmente fuerte es el que se suscita en moléculas que contienen átomos de hidrógeno enlazados a nitrógeno, oxígeno o flúor. Estos

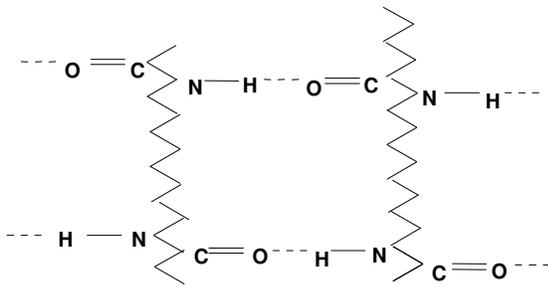


Figura 1.5. Representación esquemática de los enlaces o puentes de hidrógeno

elementos son muy electronegativos y poseen pares de electrones no compartidos. Las moléculas de cualquiera de estos compuestos experimentan fuertes atracciones mutuas en estado líquido. El átomo de hidrógeno parcialmente positivo de una molécula, es atraído por el par de electrones no compartidos del átomo electronegativo de otra, dando lugar a una

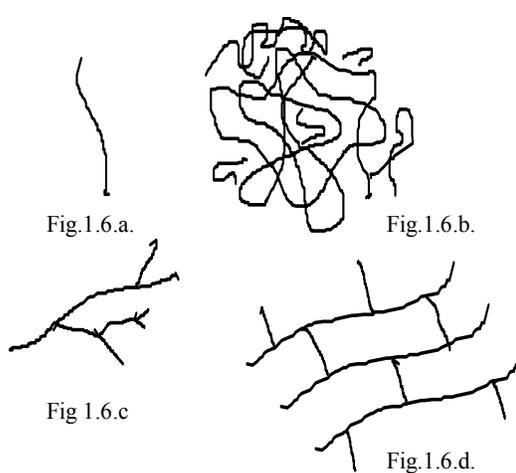
interacción llamada enlace de hidrógeno. Este fenómeno se presenta en las poliamidas como por ejemplo el nylon, ver figura 1.5. Cabe aclarar que los compuestos o grupos que solo contienen carbono e hidrógeno no pueden formar enlaces de hidrógeno por dos razones: la primera es que el enlace C-H es no polar y la segunda es que el átomo de carbono no posee pares de electrones libres para atraer al átomo de hidrógeno. La energía de disociación de un puente de hidrógeno es del orden de 5-10 kcal/mol, muy inferior a la energía de disociación de un enlace covalente típico (80-100 Kcal/mol) pero sustancialmente más fuerte que para la mayoría de las interacciones dipolo-dipolo. Esto se debe al tamaño de los átomos implicados ya que un átomo de hidrógeno es pequeño en comparación a los demás átomos y puede ocupar una posición muy próxima a los electrones no compartidos del átomo electronegativo, resultando en una fuerte interacción electrostática.

(5). **Las atracciones iónicas** son las más intensas que se puedan presentar. Este tipo de materiales recibe el nombre de ionómeros y cuyo uso es la reproducción de películas transparentes de alta resistencia.

La fuerza total de atracción entre las moléculas del polímero dependerá del número de interacciones existentes en la molécula.

1.3.1. ESQUELETOS ESTRUCTURALES DE LAS CADENAS POLIMÉRICAS.

Ya se había dicho que una macromolécula puede poseer diversas configuraciones estructurales, por ejemplo puede presentar una estructura lineal, la cual se representa por una



cadena sencilla, ver figura.1.6.a; esta cadena puede encontrarse suelta o *enmarañada* figura 1.6.b, donde las cadenas no se encuentran unidas por enlaces permanentes sino que las cadenas se hayan sobrepuestas unas a otras. Los polímeros también pueden tener *ramificaciones* de significativa longitud, conectadas por puntos de unión a la cadena principal figura 1.6.c, resultado

de reacciones laterales durante la polimerización. Otro caso es aquel en que se forman *estructuras cruzadas o reticuladas*, y se debe a la utilización de monómeros que poseen más de dos grupos reactivos en la polimerización por etapas. Los polímeros cruzados poseen estructuras tridimensionales en el cuál cada cadena esta conectada cuando menos a otra por una secuencia de puntos de unión, ver figura 1.6.d. Por ejemplo si se sustituye por glicerol el etilenglicol en la reacción con un ácido dibásico, resulta un polímero reticulado tridimensional.

1.3.2. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

1.3.2.1. Homopolímeros. Son materiales que contienen en su estructura solo una unidad repetitiva (monómero), como parte de la cadena polimérica, ver figura 1.7. Supongamos que la letra “A” representa nuestra unidad repetitiva, entonces el homopolímero hipotético resultante sería:

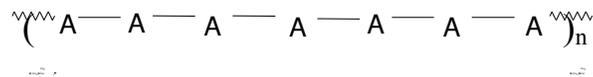


Figura 1.7. Representación de la estructura de un homopolímero

donde n es el número de unidades repetitivas entre si, que forman a la macromolécula. Son

homopolímeros materiales como el polietileno $\text{---} (\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2)_n \text{---}$; el PVC $\text{---} (\text{CH}_2 \text{---} \text{CH Cl})_n \text{---}$ y

el polipropileno $\text{---} (\text{CH}_2 \text{---} \overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}}{\text{C}}})_n \text{---}$.

1.3.2.2. Copolímeros. Los copolímeros están constituidos por dos o más especies “diferentes” de unidades repetitivas (monómero). Un ejemplo muy claro de copolímero se observa en algunos polímeros muy importantes en donde participa el estireno, ver figura 1.8.

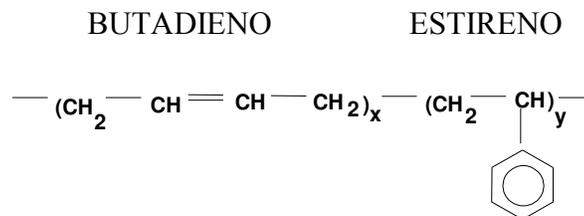


Figura 1.8. Representación de la estructura de un copolímero

Hay diferentes formas en las que se pueden acomodar los monómeros de un copolímero dentro de la cadena polimérica. Por simplicidad sólo se hará referencia a dos tipos distintos de unidades repetitivas, las cuales estarán representadas como A y B.

Copolímeros al azar. La distribución de las unidades repetitivas están verdaderamente al azar, el ejemplo de esto se puede observar en la figura 1.9.



Fig. 1.9. Representación de un copolímero al azar.

Copolímeros alternados. Son aquellos copolímeros que poseen dos tipos de unidades repetitivas y que presentan un arreglo estructural alternado a lo largo de la cadena polimérica. Su representación se puede observar en la figura 1.10.



Figura 1.10. Representación de la estructura de un copolímero alternado

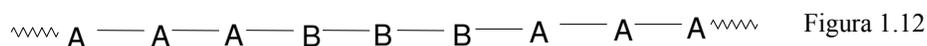
Los copolímeros al azar y los alternados, poseen ciertas propiedades intermedias de sus correspondientes homopolímeros; esto es especialmente importante si se requiere de preparar materiales que posean propiedades y características específicas.

Copolímeros en bloques. Son copolímeros lineales, en donde las unidades repetitivas existen solamente en secuencias largas o bloques de un mismo tipo.

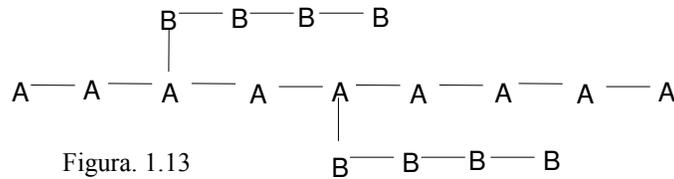
1. Estructura en doble bloque, figura.1.11.



2. Estructura de triple bloque, figura 1.12.



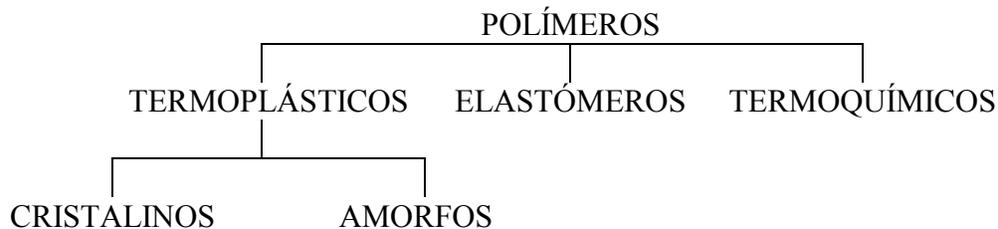
Copolímeros injertados. Figura 1.13. Son ramas de polímeros que salen de la cadena principal, y poseen diferente estructura química al largo de la cadena principal.



Los copolímeros injertados y en bloque generalmente poseen propiedades que son características de cada uno de los homopolímeros participantes.

1.4. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

Una de las clasificaciones más aceptadas es la que a continuación se muestra:



A **los termoplásticos** también se les conoce como plásticos. Sus estructuras son lineales o ramificadas; pueden ser fundidos a través de la aplicación de calor, por lo que se pueden moldear y remodelar una y otra vez en diversas figuras, utilizando técnicas de procesamiento de moldeo por inyección y extrusión. Algunos termoplásticos pueden cristalizar si son sometidos a condiciones de sobreenfriamiento y así las cadenas macromoleculares presentan enmarañamiento del polímero en el estado líquido. Aquellos materiales que se supone son capaces de cristalizar, en realidad son semicristalinos, presentando una región cristalina y otra amorfa. La fase cristalina de este tipo de polímeros se caracteriza por su temperatura de fusión (T_m). Los polímeros

amorfos (fase amorfa de polímeros semicristalinos) se caracterizan por su temperatura de transición vítrea (T_g), y cuyo significado es aquella temperatura en la cual se transforma abruptamente del estado vidrioso (duro) a el estado huloso (blando). Esta transición sucede por los ataques que se presentan a los movimientos de las cadenas. Debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas poliméricas son incapaces de moverse y son rígidas una vez que se encuentran en posición. Tanto T_m y T_g aumentan cuando aumenta la rigidez de la cadena, incrementándose las fuerzas de atracción intermoleculares.

Los elastómeros son polímeros reticulados elásticos, que pueden ser estirados fácilmente en grandes extensiones (e.g. 3 a 10 veces sobre sus dimensiones originales), recobrando rápidamente sus dimensiones iniciales cuando la fuerza aplicada sobre el elastómero es liberada. Esto es muy importante y útil ya que sus propiedades son el reflejo de su estructura molecular en el cual la red posee baja densidad de reticulación. Las cadenas hulosas del polímero llegan a extenderse en deformaciones pero esto puede prevenirse por el flujo permanente de las reticulaciones; las moléculas vuelven a cambiar a su posición original cuando se remueve la fuerza. La palabra “huloso” se utiliza comúnmente para describir a los elastómeros, los cuales no son reticulados.

Los **polímeros termoquímicos** son materiales rígidos, y están formados por redes de polímeros en donde el movimiento de la cadena es altamente restringido por un alto grado de reticulación. Al igual que los elastómeros, son intratables una vez que se formaron. Los degrada la aplicación de calor cuando este es mayor a su punto de fusión.

1.5. PESO MOLECULAR Y GRADO DE POLIMERIZACIÓN.

Los polímeros dependen del tamaño de sus cadenas, tanto, que su conocimiento es importante para caracterizar sus dimensiones. El *peso molecular o masa molar (M)* de un polímero dado, se define como la masa de un mol de polímero; generalmente se cuantifica en unidades de gr/mol o de kg/mol. Sin embargo, aunque con frecuencia el término peso molecular se utiliza en lugar de masa molar, no son términos que representen absolutamente lo mismo. En realidad, el valor obtenido por algún método experimental es una cantidad dimensional de la masa molecular relativa y no el peso de una molécula individual; pero para términos del presente trabajo mantendremos ambos términos como similares.

Grado de polimerización. Se conoce como grado de polimerización al número de unidades repetitivas que se encuentran en la cadena polimérica. **El peso molecular** o masa molar de un polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización que presenta la misma.

$$M = X M_o$$

donde: M= Masa molar o peso molecular.

 X= Grado de polimerización.

 M_o = Peso molecular de la unidad repetitiva.

Utilizando al poli(cloruro de vinilo) como ejemplo, el cual posee un peso molecular de 63 y un grado de polimerización de 1,000 tendría un peso molecular de 63X1000=63,000.

Para copolímeros, la suma de los productos de XMo para cada tipo de unidad repetitiva que lo conforme define el peso molecular o masa molar total. La mayoría de los polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras, tienen pesos moleculares entre 1,000 y 1,000,000.

1.5.1. DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR.

En los polímeros la longitud de la cadena se determina por sucesos puramente aleatorios. El producto polimérico posee cadenas con longitudes muy diferentes unas de otras, por lo que la distribución de pesos moleculares resultantes se calcula estadísticamente. La medición experimental del peso molecular en una muestra finita puede dar sólo un valor medio. Los intervalos de los pesos moleculares de M_0 son discontinuos; y en la mayoría de los polímeros estos intervalos son muy pequeños en comparación con el rango total del peso molecular como para ser asumida como un comportamiento continuo, ver figura 1.14.

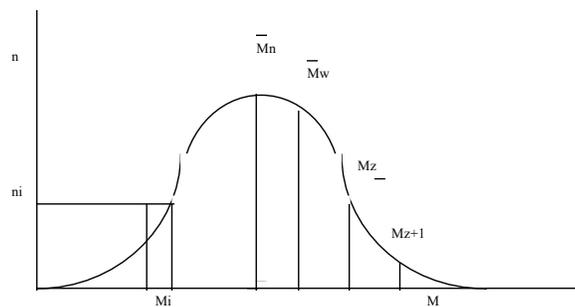


Figura 1.14. Curva típica de la distribución de pesos moleculares.

La media numérica del peso molecular (\overline{Mn}) se define como la suma del peso molecular de cada fracción (M_i) multiplicada por su fracción mol (X_i).

$$\overline{Mn} = \sum X_i M_i \quad o$$

$$\overline{Mn} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i para cada especie i .

El peso molecular peso promedio \overline{Mw} se define como la suma de los productos de los pesos moleculares de cada fracción multiplicada por su fracción peso.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad o$$

$$W_i = N_i M_i$$

expresado en términos de número de moléculas.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

La razón entre \bar{M}_w / \bar{M}_n es por definición mayor a la unidad para un polímero polidisperso y a esto se le conoce como **polidispersidad o índice de heterogeneidad**. Este valor comúnmente es utilizado como una medida del ancho de la distribución del peso molecular.

Generalmente \bar{M}_w / \bar{M}_n se encuentra en un rango de 1.5-2.0. Entre estos valores se hayan muchos polímeros los cuales poseen grandes o pequeños valores de índice de polidispersidad. Un polímero perfectamente monodisperso tienen un $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.00$.

El grado de polimerización promedio suele ser de mayor importancia que los pesos moleculares promedio en el tratamiento teórico de los polímeros y su polimerización. Para homopolímeros se puede obtener este valor dividiendo el peso molecular promedio correspondiente por M_o . Los grados de polimerización del número promedio y peso promedio se establecen de la siguiente manera.

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_o}$$

$$\bar{X}_w = \bar{M}_w / M_o$$

1.6. POLÍMEROS CRISTALINOS CONTRA AMORFOS.

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a su estructura en cristalinos y amorfos. En los *sólidos cristalinos* las moléculas se encuentran ordenadas periódicamente en tres dimensiones. En el caso de los polímeros *las cadenas son muy largas y se enmarañan fácilmente*. Estando

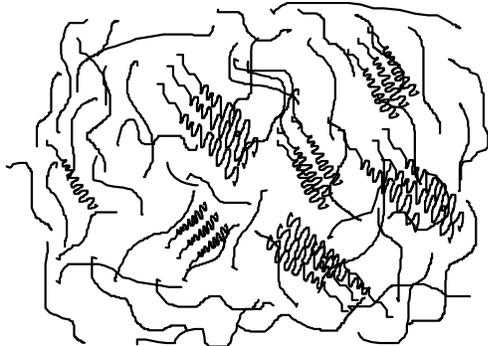


Figura 1.15

fundidas se mueven en un estado muy viscoso, así que no puede esperarse en ellas un orden perfecto; no obstante, algunos polímeros se ordenan parcialmente en regiones llamadas cristalitos. Una sola macromolécula no cabría en uno de esos cristalitos, así que se dobla sobre ella misma extendiéndose a través de varios cristalitos, ver

figura 1.15.

Se pueden observar dos regiones, una *zona cristalina* en las que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitos; y otras *regiones amorfas*, en las que las cadenas se enmarañan en un completo desorden. El porcentaje de zonas cristalinas puede ser muy alto como en el caso del polietileno, por lo que se les puede considerar como una sola fase, la cristalina, aunque con muchos defectos.

Cuando el grado de cristalinidad es mucho menor (PVC) se considera como un sistema de dos fases; una ordenada (cristalina), embebida en una matriz amorfa.

El grado de cristalinidad de un material dependerá de su estructura, de su flexibilidad y de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso dificultando su ordenamiento. Si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales

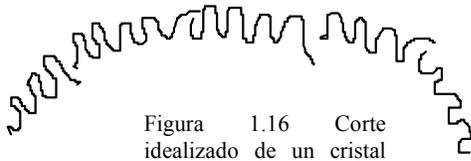


Figura 1.16 Corte idealizado de un cristal sencillo; se observa a la estructura de la cadena plegada y la forma de pirámide hueca.

aislados con estructuras bien definidas llamados lamelas, formadas por cadenas dobladas muchas veces sobre ellas mismas, ver figura 1.16.

Si la solución contiene menos de 0.1% de polímero,

se elimina la posibilidad de que una cadena quede

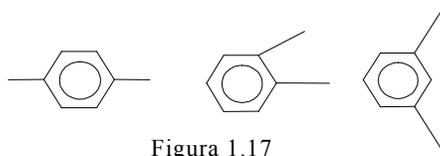
incorporada a varios cristales. La cristalización a partir del polímero fundido, provoca la formación de dos fases, una cristalina y otra amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como moléculas conectoras. También es frecuente que los cristalitas se agrupen radicalmente a partir de un punto de nucleación y crezcan en forma radial, formando esferulitos. Un enfriamiento demasiado rápido reduce el grado de cristalinidad de los polímeros.

Los cristalitas pueden agruparse en fibrilas en lugar de esferulitos dependiendo de la flexibilidad de las cadenas y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la velocidad de enfriamiento y en muchos casos el tipo de esfuerzos a que se somete el material durante el procesamiento.

1.6.1. FACTORES QUE AFECTAN EL GRADO DE CRISTALINIDAD.

Influencia de la cristalinidad sobre las propiedades. Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización : (1) Regularidad Estructural y (2) Polaridad

1.6.1.1. Regularidad Estructural. La regularidad de la estructura molecular hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina.



a) Simetría. La presencia de anillos de fenileno en una cadena puede dar origen a 3 distintas estructuras, ver figura 1.17.

De ellas, la primera guarda mayor simetría y representa un polímero más cristalino que los otros.

b. Número par vs número non de átomos de carbono entre grupos funcionales. En el caso de las poliamidas y de los poliésteres, cristalizan mejor los materiales con número par de carbono entre grupos amídicos o grupos éster, (Fig.1.18). Cuanto mayor es la cristalinidad, más alto es el punto de fusión. Así pues, el punto de fusión cristalino depende del espaciamiento de los grupos polares.

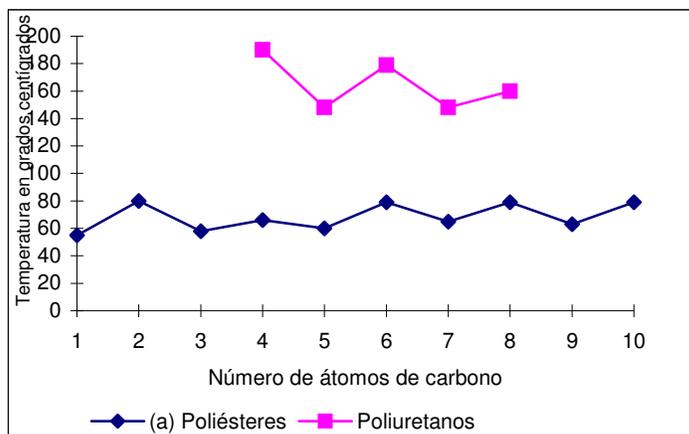
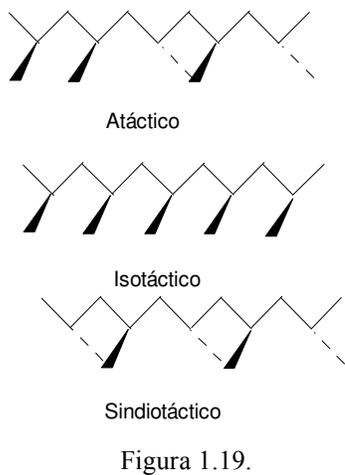


Figura 1.18.

c. Tacticidad. Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen regularidad estructural y son cristalinos, mientras que los atácticos son amorfos.



Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen mayor cristalinidad, mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión, son más resistentes a la acción de los disolventes y poseen mayor transparencia en comparación con los atácticos, Fig. 1.19.

D). Configuración cis contra trans. También conocido como isomerismo cis-trans ó isomerismo geométrico (término obsoleto) el cual describe la orientación de los grupos

funcionales respecto a la molécula que generalmente tiene dobles enlaces. Cuando los grupos funcionales están orientados hacia la misma dirección se dice que posee una configuración Cis, ahora bien, cuando los grupos funcionales se encuentran orientados en lados opuestos la configuración que le corresponde se denomina *trans*, Fig.1.20.

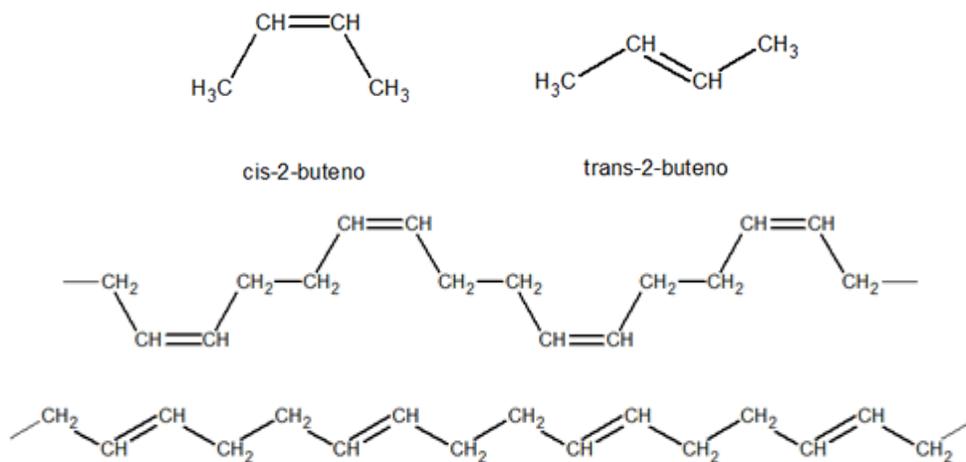


Figura 1.20. Vista esquemática de las configuraciones cis (isómeros geométricos del mismo lado) contra trans (isómeros geométricos de lados opuestos) 1) En la primera y segunda imágenes se observa dos tipos de hule natural el Cis-2-buteno y el trans-2-buteno 2) En la tercera imagen se observa un polímero con configuración cis, tales como el hule de la hevea y el guayule. 3) En la cuarta imagen se representa un polímero con configuración trans tal como el hule de la guatapercha.

La configuración cis que se muestra en la figura 1.20 es característica del hule hevea, su configuración es tal que le proporciona flexibilidad a sus cadenas y elasticidad; asimismo la configuración cis produce en una molécula de forma irregular que aunado a la flexibilidad y elasticidad de la cadena, le impide cristalizar. Por otra parte, como puede observarse, la denominada configuración trans posee gran regularidad estructural, siendo una molécula menos elástica y más dura, es decir, es cristalina; un ejemplo de este caso es la gutapercha que se emplea en pelotas de golf. Por ejemplo es el polietileno del cual existen tres variedades, el de alta densidad, de baja y lineal de baja, ver tabla 1.1.

Polietileno	Cristalinidad %	Densidad g/cm³	Punto de Fusión °C
Alta densidad	80-95	0.94-0.97	hasta 135
baja densidad	50-75	0.91-0.93	105-110
Lineal baja densidad	70-90	0.92-0.95	110-125

Tabla 1.1 En ella se pueden las diferencias entre los distintos tipos de polietileno, en el que se observa que mientras más lineal sea la cadena de la molécula la cristalinidad, densidad y punto de fusión es cada vez menor

Estos son homopolímeros de etileno y los hace diferentes la cantidad y tipo de ramificaciones.

El polietileno de alta densidad (PEAD), fabricado con catalizadores de Ziegler y Natta, tiene pocas cadenas laterales de dos carbonos; el sintetizado a base de óxidos metálicos es prácticamente lineal sin ramificaciones y es el de mayor densidad, ver figura 1.21.

El polietileno de baja densidad (PEBD) tiene muchas ramificaciones, de 25 a 30 grupos $-(CH_2)_n$ por cada 1000 carbonos. Estas ramificaciones dificultan la aproximación de las cadenas y su colocación ordenada, disminuyendo el grado de cristalinidad, dejando grandes espacios entre las cadenas y por ello el material tiene menor densidad. Asimismo, las fuerzas de atracción entre cadenas adyacentes no pueden actuar plenamente y al ser menor la fuerza de cohesión el calor separa con mayor facilidad las cadenas reblandeciendo al polímero a menor temperatura, por lo que su rigidez

es menor, tiene mayor resistencia al impacto, mayor transparencia y flexibilidad que el de alta densidad. La ventaja que posee el polietileno lineal sobre el ramificado es su mayor rigidez que permite fabricar películas más delgadas con propiedades mecánicas comparables.

f). El peso molecular. Los polímeros de bajo peso molecular poseen una alta concentración de extremos (grupos químicos) que no son iguales al resto de la cadena, por lo que sólo se unen a otra por un solo lado de la cadena, generando un polímero con baja cristalinidad y mayor flexibilidad.

Por otra parte, los polímeros de alto peso molecular tienen dificultad para cristalizar, debido a que las cadenas extremadamente largas se enmarañan mucho más. En conclusión para cada polímero, hay un intervalo intermedio de pesos moleculares en los que el grado de cristalinidad es máximo.

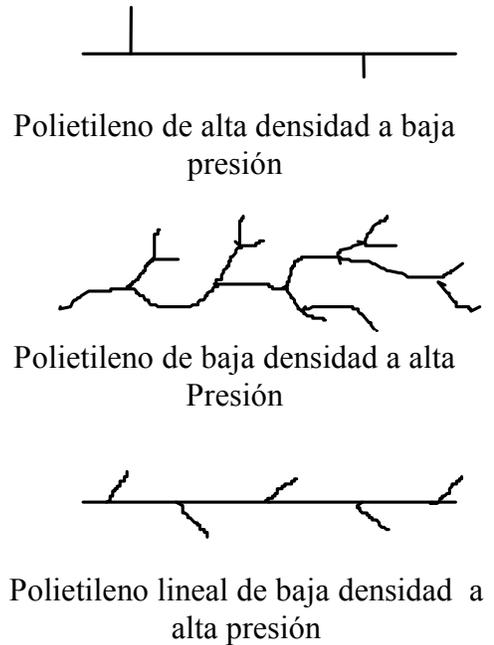


Figura. 1.21. Representación esquemática de los diferentes tipos de polietileno.

g) Copolimerización. La copolimerización destruye la regularidad estructural y disminuye el grado de cristalinidad a menos de que se trate de copolímeros alternados. La copolimerización se utiliza industrialmente para reducir la temperatura de fusión de poliésteres y poliamidas que se usan en adhesivos de fusión en caliente.

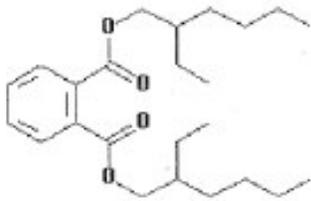


Figura 1.22 Estructura. del Dioctil ftalato

h). Plastificantes. Los plastificantes son sustancias que se agregan a los polímeros para impartirles mayor flexibilidad; por ejemplo los ftalatos como el Di-(2-etilhexil) ftalato o mejor conocido como Dioctil ftalato (Diocetyl Phtalate DOP), ver Figura1.22. Cuando se

incorpora un plastificante a un polímero cristalino, se reduce la cristalinidad del material, reblandeciéndose y volviéndose más flexible a menor temperatura. Como puede observarse el plastificante actúa como material que separa las cadenas de la estructura reduciendo la cristalinidad de la molécula.

1.6.1.2. Polaridad. La polaridad de las moléculas aumenta la atracción entre cadenas adyacentes ordenándolas en el cristal y manteniéndolas firmes.

Los polímeros cristalinos requieren regularidad estructural. Si las fuerzas polares entre átomos y grupos químicos en moléculas adyacentes son altas, las fuerzas que favorecen el ordenamiento de las moléculas serán mayores y los cristales se conservarán a mayores temperaturas, véase la tabla 1.2. Por lo tanto, *la temperatura de fusión se relaciona con la polaridad de los polímeros.* Véase la siguiente serie de polímeros cristalinos de polaridad creciente.

Tabla 1.2 Relación entre la temperatura de fusión y la polaridad de los polímeros

Polímero	Temperatura de Fusión (°C)
Poliétileno alta densidad	135
Polimetilmetacrilato isotáctico	160
Policloruro de vinilideno $-(CH_2-CCl_2)_n-$	198
Nylon 66	265
Politetrafluoruro etileno (teflón)	327

La solubilidad de los polímeros o su interacción con disolventes de varios tipos, es la forma más común de evaluar su polaridad. Se aprovecha que los líquidos sólo pueden disolver sustancias con polaridad muy similar a la de ellos.

1.6.2. FACTORES CINÉTICOS QUE CONTROLAN LA CRISTALIZACIÓN.

La velocidad de cristalización de los polímeros depende de factores cinéticos que afectan la capacidad de los segmentos de cadena, para acomodarse en sus posiciones dentro de la red cristalina. Estos factores son:

1.6.2.1. Flexibilidad de las moléculas. Un polímero cristaliza si sus cadenas son suficientemente flexibles como para colocarse en la posición exacta durante el proceso de la

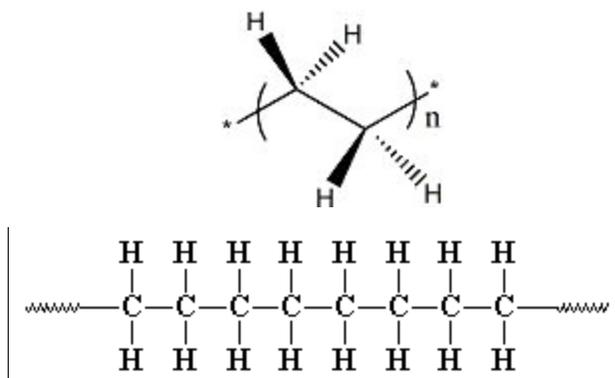


Figura 1.23-a Estructura del polietileno

cristalización. Por ejemplo, el polietileno tiene segmentos que giran fácilmente haciendo que la molécula tienda a cristalizar, ver figura 1.23-a.

Pero sucede que, en moléculas en los que los átomos de carbono giran, y los átomos que se encuentran

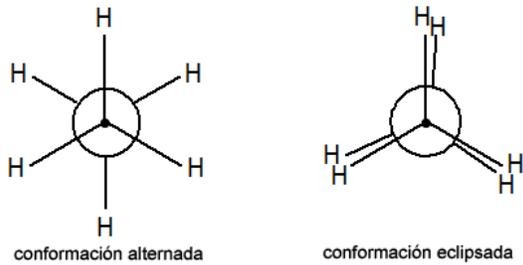


Fig. 1.23-b. Esquema de una configuración eclipsada y una alternada

unidas a ellas se eclipsan la repulsión entre ellos es máxima. En tanto sea mayor el tamaño de los átomos o grupos químicos de la cadena, y mayor sea la polaridad de esta, más fuerte es la repulsión entre los átomos, más se dificulta el giro de la cadena y la molécula es menos

flexible, ver figura 1.23-b.

Enlaces dobles. Los carbonos unidos por una doble ligadura no pueden girar pero sí los segmentos de la cadena que le siguen, puesto que los carbonos de doble enlace tienen un sustituyente menos, a

diferencia de los enlaces sencillos. Por esto, los

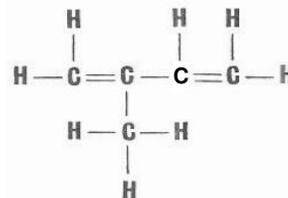
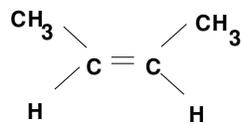
materiales que tienen dobles enlaces en sus cadenas presentan gran

flexibilidad ejemplos de estos materiales son el isopreno o el butadieno

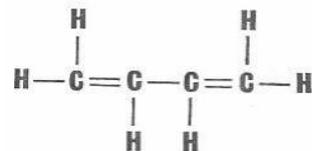
mismos que se muestran en la figura 1.24. La presencia de los dobles enlaces

conjugados proporciona

rigidez a las moléculas de los materiales.



a) isopreno



b) butadieno

Figura 1.24. A la izquierda- superior se puede observar la unión carbono carbono mediante un doble enlace. Al centro- derecha puede observarse la molécula del isopreno y en la parte baja-izquierda puede observarse una molécula del butadieno.

Grupos aromáticos. Los anillos bencénicos producen rigidez en las moléculas y a veces evitan la cristalización o la reducen. Cuando los grupos aromáticos forman parte del esqueleto en vez de estar colgando de él, y si su colocación es simétrica, el material puede tener alta cristalinidad, pues ayuda a elevar la polaridad de la molécula. Las cualidades de alta cristalinidad y alta polaridad son esenciales para que se formen buenas fibras, solo así se obtendrá la resistencia tensil que se requiere.

Heteroátomos en el esqueleto. Se conoce como heteroátomos a los átomos de un polímero diferentes al carbono. Si en el esqueleto o eje central de la cadena hay átomos de oxígeno o de azufre, las cadenas se vuelven más flexibles porque los heteroátomos no tienen sustituyentes que obstaculicen el giro de los segmentos que les siguen.

Grupos alquílicos. Los grupos metílicos del polipropileno estorban mucho para el giro de los

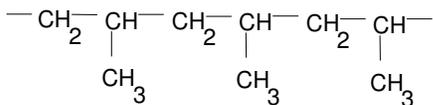


Figura. 1.25

segmentos y obligan a las moléculas a tomar una forma helicoidal minimizando las interacciones de esos metilos con otros átomos, ver figura 1.25.

Esto no impide la cristalización del polipropileno cuando se trata del isotáctico o del sindiotáctico. La consecuencia es una densidad muy baja por el espacio libre que queda dentro de la hélice.

Si los grupos alquílicos son de mayor tamaño, las moléculas adyacentes se separan, dejando entre ellas mayor volumen libre y los polímeros se vuelven más flexibles con menor temperatura de fusión y bajas densidades. Pero cuando estas cadenas laterales alcanzan longitudes de 10 a 12

carbonos sin ramificaciones, pueden cristalizar por el ordenamiento de las cadenas laterales ya sea dentro de la propia molécula o entre moléculas adyacentes, ver figura 1.26.

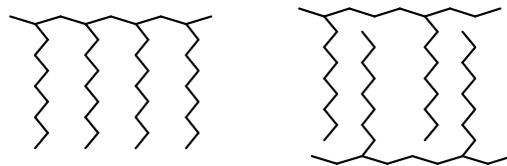
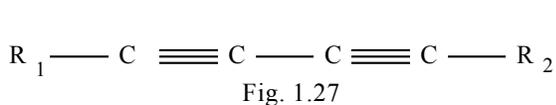


Figura 1.26 Cristalización en cadenas

1.7. LOS POLIDIACETILENOS (PDA's).

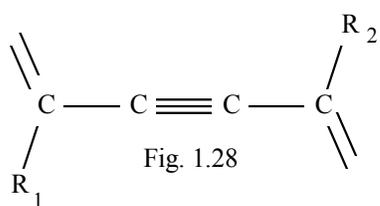
1.7.1 ¿QUE SON LOS PDA's?

Los polidiacetilenos (PDA's) son de entre muchos, la clase de polímeros más investigados para el estudio de los efectos en la óptica no lineal de tercer orden (ONL), útiles en la fabricación de dosímetros para la medición de la radiación ionizante, microcircuitos eléctricos, microchips, platos poligráficos offset, entre otros.



Estos materiales se obtienen a partir de polímeros que contengan grupos diacetileno en sus estructuras,

ver figura 1.27. Es importante mencionar que estas moléculas diacetileno deben polimerizar en estado sólido, también conocida como *polimerización topoquímica*. Es así como se forman los PDA's y estos presentan en sus unidades repetitivas la conjugación de enlaces doble-sencillo-triple-sencillo entre carbonos, lo que le confiere las características de ONL y cuya representación se observa en la figura 1.28. Sin embargo, no es sencillo formar películas finas a partir de este tipo de polímeros, pues generalmente los PDA's no son solubles, o son poco solubles en muchos solventes.



Schott y Wegner 1969, [24*, 25*, 26*] fueron los primeros investigadores en reportar haber sintetizado polímeros sólidos de algunos cristales de polidiacetilenos a partir de sus correspondientes monómeros sólidos.

1.7.2. POLIMERIZACIÓN TOPOQUÍMICA

La polimerización topoquímica (Fig. 1.29) es la formación de una red cristalina (reticulación) de polímero a partir de “la polimerización directa de un monómero cristalino convirtiéndose a un polímero cristalino sin que se observe algún cambio significativo en la estructura del cristal”.

Para polimerizar topoquímicamente (reticulación topoquímica), los PDA's deben presentar ciertas características que les permitan polimerizar, estas características son: (1) poseer un alto grado de cristalinidad, (2) deben tener una disposición espacial de cuando menos 4Å entre el carbono 1 de la primera molécula de polímero y el carbono No. 4 de la segunda cadena de polímero, (3) un ángulo de aproximadamente 45° entre cadenas adyacentes, y (4) ser soluble en solventes orgánicos con el fin de formar películas delgadas de polímero.

La polimerización topoquímica puede ser inducida ya sea térmicamente, a través del calentamiento del material o por la incidencia directa de la luz ultravioleta o por radiación ionizante del tipo γ contra el polímero. La acción que ejercen estos mecanismos de inducción a la polimerización topoquímica reordena los enlaces entre carbono-carbono acetilénicos de tal forma

que **un cristal sencillo de monómero se convierta en un cristal sencillo de polímero** (Schott y Wegner 1987), y en donde dichos cristales se encuentran generalmente libres de defectos.

Cabe mencionar que no todos los DA's polimerizan topoquímicamente puesto que la polimerización topoquímica es un proceso controlado de reticulación, y si los parámetros que intervienen en ella no son los apropiados, el monómero no podrá polimerizar.

De la naturaleza de los sustituyentes de las cadenas de DA's, depende que los polímeros puedan ser solubles o insolubles en solventes orgánicos comunes. Aquellos PDA's que son insolubles a los disolventes también suelen no fundir, por lo que el procesamiento de este tipo de materiales no se realiza a través de métodos convencionales.

Los PDA's que solubilizan se utilizan en el estudio de la Óptica No Lineal de Tercer Orden, ya que permiten formar películas delgadas y transparentes a través de la técnica Langmuir-Blodgett. Una película de PDA's debe poseer un volumen disperso de sus monocristales lo suficientemente pequeños, como para que dicha película sea transparente. La técnica Langmuir-Blodgett es muy empleada para fabricar películas de PDA's, aunque tiene algunos inconvenientes como son: las dificultades que se presentan para controlar el espesor de las películas, imperfecciones de las mismas, policristalinidad de las películas, etc.

El proceso más empleado para preparar películas transparentes consiste en disolver el producto polimérico (que contengan como parte de la cadena grupos DA) empleando para ello el disolvente apropiado, preparando luego películas del polímero en estado puro. Una vez que la película se ha formado ésta es sometida a la irradiación con U.V. o a través de la aplicación del calor. Como resultado los grupos DA polimerizan en estado sólido, dando como resultado una red PDA en la película del polímero, ver figura 1.29.

En esta figura los símbolos -XXXXX- representan a los grupos espaciadores que se encuentran entre los grupos DA; estos grupos espaciadores pueden ser: ésteres, amidas, uretanos, carbonatos, alcanos, etc. Bajo la acción de radiación o calor este tipo de materiales sufren la llamada polimerización topoquímica de cruzamiento, dando materiales altamente reticulados, que ofrecen a la vista diversas tonalidades desde rojos a azules. Aquellos polímeros que presentan tonalidad azul tienen una absorción de onda de alrededor de ($\lambda \cong 650$ nm) y ($\lambda \cong 530$ nm) para los que presentan tonalidad roja. La tonalidad roja se asocia generalmente con una menor conjugación del polímero. Si los PDA's se siguen calentando o irradiando la película cambiará a una tonalidad amarilla ($\lambda \cong 460$ nm).

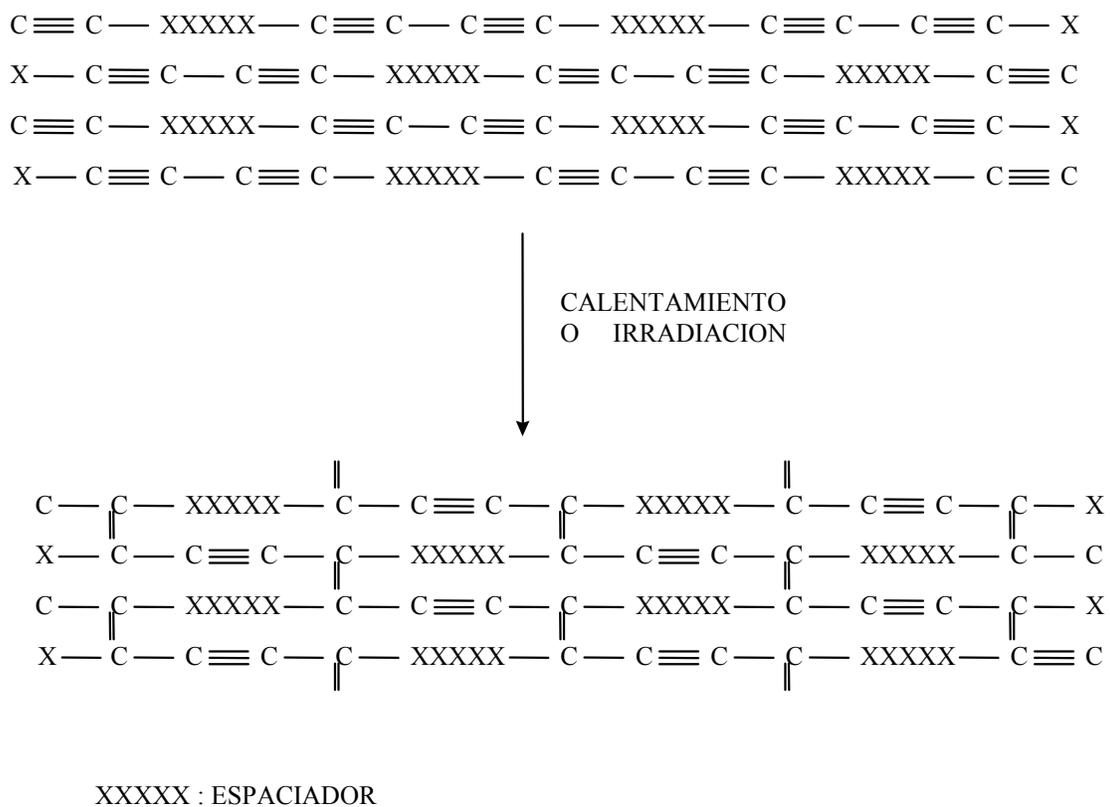


Figura. 1.29 - Modelo esquemático de la polimerización de grupos diacetilénico.

1.7.3. PREPARACIÓN DE PDA's

Los polímeros que contienen grupos DA se pueden preparar a partir de monómeros que contengan DA's, ya sea empleando la polimerización por adición o la polimerización por condensación, ver capítulo 2. Debido a que un gran número de grupos DA suelen ser inestables a la acción del calor, la síntesis del polímero se debe realizar bajo condiciones de presión y temperatura moderadas, como son la policondensación interfacial o por la polimerización en solución a temperatura ambiente.

Una de las reacciones utilizadas para sintetizar polímeros polidiacetilénicos es a través del *acoplamiento oxidativo de monómeros diacetilénicos terminales*, usando sales de cobre como catalizador, (Fig. 1.30).

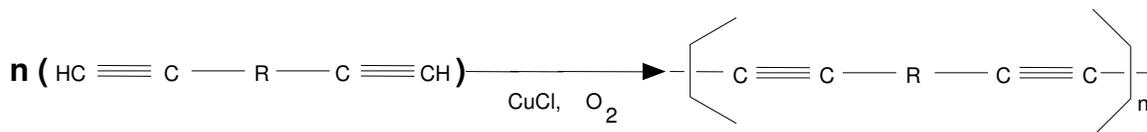


Figura 1.30 Reacción para la síntesis de polímeros polidiacetilénicos a partir del poliacoplamiento de monómeros diacetilénicos terminales

Wegner [24*] reportó la policondensación del 2,4-hexadiino-1,6-diol utilizando dicloruros de diácido o diisocianatos. Obtuvo con esta técnica polímeros cristalinos de los cuales algunos sufrieron reticulación topoquímica. Dichos polímeros presentaron bajos pesos moleculares y una coloración púrpura.

Yu [31*], obtuvo a partir de un diol DA y cloruro de tereftaloilo un polímero de alto peso molecular; cuya película cambió a color café después de la aplicación de calor (150 °C durante 30 minutos). Se encontró que dicha película había reticulado y encontrando un valor de $X^{(3)}$ de 3.2×10^{-10} esu (valor correspondiente a la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden).

Algunos polímeros altamente cristalinos y térmicamente estables como los obtenidos a partir del 3,3-butadiinilenodibencilalcohol y dicloruros de ácido no reticularon topoquímicamente a temperaturas menores de 200 °C. Estos polímeros se obtienen cuando los diácidos tienen pequeños espaciadores, tales como los grupos tereftalato e isoftalato. Cuando el grupo diácido fue sebacoilo y se hicieron películas delgadas de este polímero, se registró un cambio de coloración ante irradiación con luz UV a una temperatura de 100°C; la coloración de la película después de irradiada fue de un rojo muy intenso. Los estudios de IR mostraron las reacciones de grupos DA.

A pesar de ello, son pocos los trabajos registrados en la preparación de polímeros a través del poliacoplamiento oxidativo. Se han sintetizado polímeros por el método de acoplamiento de Eglinton [32*], el cual utiliza piridina como solvente. En el acoplamiento Glaser [32*], se utiliza como cocatalizador el cloruro de amonio, pero los resultados reportados, utilizando estos métodos, han demostrado no ser lo suficientemente favorables para polimerizar topoquímica ya que los polímeros poseen baja solubilidad a los solventes, no se les puede dar forma de películas (debido a su bajo peso molecular) y poseen una pobre estabilidad térmica.

Estudios más recientes han reportado haber utilizado el poliacoplamiento oxidativo de diésteres acetilénicos y carbonatos, obteniendo poliésteres y policarbonatos respectivamente [32*]. En este caso se utilizó como cocatalizador a la N-N-N'-N'-Tetrametilendiamina (TMED). A través de este procedimiento se formaron películas de polímeros cristalinos, los cuales una vez que se les exponían a irradiación UV sufrían reticulación topoquímica.

Rutherford [*33] reportó haber preparado por reacciones de poliacoplamiento oxidativo, polímeros altamente conjugados, que contenían grupos DA aromáticos. La reacción que reporta partió del 2,5-dietiniltiofeno utilizando un sistema catalítico CuCl-TMED en una mezcla de solventes, DMF/Piridina a temperatura ambiente. Se observó durante el proceso de la

polimerización y en un gran número de ocasiones, que el material polimerizado sufría de reticulaciones parciales. Los pesos moleculares registraron valores de hasta 37,600. Se observó además, que los grupos DA no sufrieron reticulación topoquímica, pero cuando se le aplicó al material polimérico una temperatura entre 125-220 °C los enlaces triples se consumieron.

Keock [*34] sintetizó polímeros con grupos DA aromáticos. Reportó haber utilizado como solventes una mezcla de o-diclorobenceno (ODCB)/piridina con un sistema catalítico de CuCl/TMED. Los pesos moleculares obtenidos oscilaban entre los 100,000. Este tipo de materiales formaron películas duras y transparentes que se debieron fundir. Los polímeros reticularon térmicamente a temperaturas mayores de los 220 °C, no siendo sensibles a la luz.

Ogawa y Pérez [13*], sintetizaron polímeros diacetilénicos, preparados por policondensación de m'-m'-alcohol de butadiinilendibencilo con cloruro de tereftaloílo. Los polímeros fueron cristalinos y solubles en dimetilformamida o dimetilsulfóxido caliente; pero insolubles en muchos solventes orgánicos. Los polímeros obtenidos fundieron a los 200 °C. Se irradiaron con luz U.V. a 75 °C y se registró cambio de coloración a rojo oscuro.

Mirna R. Estrada y Ogawa [14*], sintetizaron poliésteres con grupos diacetilénicos y poliuretanos. La preparación de estos materiales se realizó por la reacción del m'-m'-alcohol butadiinilendibencilo con cloruro de isoftaloílo, cloruro de sebacoílo, diisocianato de hexametileno y 2,4-diisocianato de tolueno. Su estudio térmico se realizó por microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los poliésteres fueron cristalinos. Los poliuretanos preparados por diisocianato de hexametileno cristalizaron con la aplicación de enfriamiento después de haberlos fundido. Todos cambiaron a rojo oscuro a una temperatura de 200°C. El calentamiento prolongado provocó una resina negra que se descomponía térmicamente.

Fomine y Ogawa [15* y 16*], sintetizaron polímeros con grupos DA: poli(octa-3,5-succinato de diinileno), poli(octa-3,5-adipato de diinileno) y poli(octa-3,5-sebacato de diinileno), por poliacoplamiento oxidativo de los DA's correspondientes, dando polímeros termoplásticos en películas y fibras, con altos pesos moleculares. Los polímeros fueron fotosensibles, reticulando topoquímicamente por irradiación o calentamiento en estado cristalino, dando redes polidiacetilénicas. En otro trabajo se reportó haber sintetizado y caracterizado poliésteres y copoliésteres termoplásticos diacetilénicos. Los copolímeros tuvieron puntos de fusión al rededor de 50 °C y se reticularon topoquímicamente cuando fueron irradiados con un rayo de electrones.

Ricardo Neyra, Fomine y Ogawa [16*], en un trabajo más reciente reportaron haber sintetizado polímeros con grupos DA en su cadena principal por poliacoplamiento oxidativo. Los polímeros sintetizados fueron poli(succinato de octa-3,5-diinileno), poli(adipato de octa-3,5-diinileno) y poli(sebacato de octa-3,5- diinileno), a partir de sus monómeros correspondientes utilizando como catalizador el complejo TMDA-CuCl en cantidades equimolares y como solvente 1,2-diclorobenceno. Los polímeros tuvieron pesos moleculares altos y fueron altamente cristalinos y sensibles a la luz. Asimismo, observaron una temperatura de alrededor de 50 °C entre su fusión y el comienzo de su reticulación térmica.

SÍNTESIS

**Si descubriéramos una teoría completa, entonces todos filósofos, científicos y gente corriente seremos capaces de entender por que existe el universo y porque existimos nosotros, solo entonces podremos conocer el pensamiento de dios.
Stephen W. Hawking “La Historia del Tiempo”**

2.1. POLÍMEROS POR ADICIÓN Y DE REACCIÓN POR CONDENSACIÓN.

Carothers [20*], en sus trabajos, indicaba que los procesos de polimerización se podrían dividir en dos grupos conocidos y denominados como polimerización condensación y por adición. Para ello comparó la fórmula molecular de un polímero con el o los monómero(s) por el que se encuentra constituido; fue así que se estableció la primera clasificación de la síntesis de los polímeros. *En la polimerización por condensación* la unidad repetitiva (monómero) de la cadena polimérica carece de algunos átomos, presentes en el monómero antes de polimerizarse o degradarse. En este tipo de síntesis se pierde una pequeña molécula, usualmente H₂O o HCl. Por ejemplo, en la síntesis de un poliéster, ver figura 2.1.

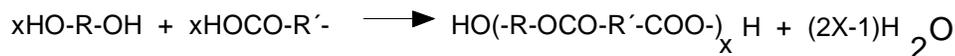


Figura 2.1

En la polimerización por adición, la unidad repetitiva de la cadena del polímero conserva su fórmula molecular igual a la del monómero que la formó, es decir “no hay eliminación de ninguna molécula”. Por ejemplo, los monómeros insaturados de vinilo, ver figura 2.2.

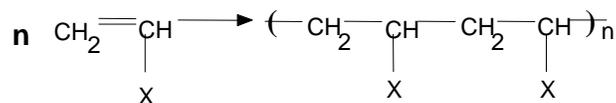


Figura. 2.2

Sin embargo, el problema es que existen algunas estructuras moleculares que se pueden obtener tanto por adición como por condensación. Algunos polímeros de condensación presentan

rasgos de una polimerización por adición y viceversa. **Flory** [22*, 23*] mejoró la idea de Carothers y estableció *los mecanismos* por los que se desarrolla la síntesis de polímeros, introduciendo los términos de polimerización por etapas y polimerización en cadena.

2.2. POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS.

La polimerización “por etapas” requiere del equilibrio entre los reactantes y los productos, generalmente con la eliminación de pequeñas moléculas del reactante. Dado que las cadenas de polímeros tienden a reaccionar inmediatamente con los monómeros en sistemas equilibrados no pueden coexistir ambas especies. Cabe aclarar que un polímero depende de los grupos funcionales que este posea, también denominado *funcionalidad*, y los polímeros son producto de una serie de reacciones sucesivas de pares de grupos funcionales mutuamente reactivos. Los monómeros monofuncionales dan productos de bajo peso molecular. Los monómeros bifuncionales dan polímeros lineales. Los monómeros polifuncionales dan polímeros ramificados o con enlaces reticulares (tridimensionales).

En un polímero lineal, un monómero o cadena de polímero pueden reaccionar con otro monómero o con un polímero en crecimiento debido a que cuenta con dos grupos funcionales libres (uno en cada extremo de la cadena de polímero en crecimiento), aumentando en tamaño a través de una serie de “comienzos y ajustes” del final reactivo del polímero hasta que su dimensión impide el crecimiento de la molécula. Los pesos moleculares en estos materiales son del orden de 25,000 o mayores y suelen ser materiales cristalinos, solubles en disolventes y fundibles; siempre y cuando el punto de fusión no se encuentre por encima del punto de descomposición.

En polímeros no lineales, el número de grupos funcionales libres aumenta, aunque algunos de ellos queden sin reaccionar; produciéndose moléculas más complicadas que condensan fácilmente en forma de “retículo tridimensional” más o menos regular, en donde hablar de pesos moleculares carece de sentido. La polimerización ocurre de manera brusca; donde la fase viscosa se transforma en un gel elástico llamada “*fase gel*”. Antes de este punto el polímero puede ser soluble y fundible después de esto, ya no es posible. Los polímeros con alto peso molecular requieren una conversión alta y ordenada de grupos funcionales.

Los polímeros por condensación son producto de la síntesis del polímero por etapas, pero no todas las síntesis por etapas son reacciones de condensación. Por ejemplo, para la síntesis del poliuretano la reacción entre un diol (generalmente no es un glicol sencillo si no un poliéster de bajo peso molecular -1000 a 2000- con grupos oxhidrilo terminales) y un diisocianato presenta muchas características de una reacción por etapas, pero “no hay producto de eliminación”.

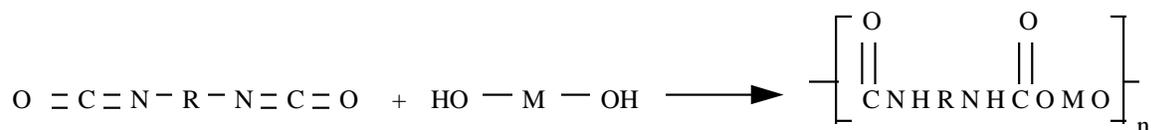


Figura 2.3. Reacción para la síntesis del poliuretano.

2.2.1. POLIÉSTERES.

Las reacciones de poliesterificación han sido investigadas desde Carothers y su campo se ha ampliado cada vez más, en tanto patentes importantes se han desarrollado industrialmente. Se someten a consideración las reacciones generales de formación de poliésteres prefiriendo los métodos específicos para obtener polímeros prácticos, no obstante que se puedan obtener por cualquier otro método que pueda aplicarse a un éster ordinario, esto claro, teniendo en cuenta

que la reacción debe dar un polímero de alto rendimiento, lo más puro posible. Con estos dos factores en mente, los métodos generales para obtener poliésteres se describen mediante las reacciones de: Esterificación directa y transesterificación.

Esterificación directa. En este tipo de reacción por etapas se emplea como catalizador una sal metálica con suficiente acidez, pero no tan activa pues puede originar un éster a partir de dos unidades de glicol, destruyendo las proporciones estequiométricas de los grupos reaccionantes, generando una nueva unidad monomérica en la cadena, con propiedades finales diferentes a las del polímero deseado. Además, se debe controlar la temperatura de reacción y extraer continuamente el agua formada, ya que interfiere en la producción del polímero, promoviendo la hidrólisis del éster. La eliminación del agua en un polímero con fase viscosa es el mayor problema en este tipo de reacciones.

Transesterificación. La reacción entre un glicol y un éster es la siguiente:



Figura 2.4

Esta reacción se usa para producir poliésteres, cuando el ácido dibásico tiene baja solubilidad. Se utiliza como catalizador una sal básica, como alcoholatos de sodio, magnesio, litio y aluminio, eliminándose el alcohol que es producido por la reacción. Es por ello que se prefiere el empleo de ésteres metílicos que promueve la formación del metanol. Se utiliza glicol en exceso, eliminándose posteriormente por destilación, esto permite la formación de polímeros con altos pesos moleculares. Este método es muy utilizado en la formación del poli(tereftalato de etilenglicol).

Cloruros de ácido y glicoles. El método posee limitaciones si se emplea en ciertos glicoles, pues se genera una reacción secundaria en donde el grupo oxidrilo (OH) se reemplaza por un

hidrógeno (H) finalizando la reacción de polimerización, obteniéndose polímeros de bajo peso molecular. Esto se evita cuando se emplean aceptores básicos para el cloruro de hidrógeno, los cuáles favorecen la reacción de polimerización. Se ha encontrado que los difenoles obedecen excelentemente a este tipo de reacciones. El decametilenglicol y el cloruro de tereftaloilo forman poliésteres con pesos moleculares mayores a 35,000.

2.3. POLIMERIZACIÓN DE CADENA.

En este tipo de reacciones una molécula de monómero se une a una nueva cadena de polímero, utilizando diferentes iniciadores en pequeñísimas cantidades (0.1-1.0%).

La unión monomérica ocurre en rápida sucesión. Una pequeña cadena de 100 unidades puede formarse en 1 segundo. La conversión del monómero a polímero toma de minutos a horas, aunque el crecimiento de las cadenas no se da al mismo tiempo. Los monómeros deben poseer cuando menos un doble enlace carbono-carbono o carbón-oxígeno. La función del iniciador es abrir el doble enlace para que los monómeros se enlacen entre si en rápida sucesión, esto se puede presentar por:

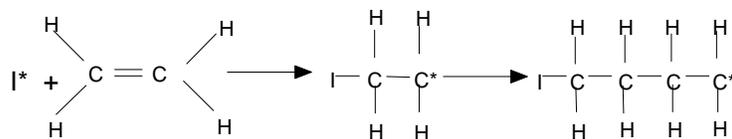


Figura 2.5

I* es un fragmento derivado por el iniciador, este puede ser un radical libre, catión o anión.

2.3.1. POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.

Las polimerizaciones por radicales libres son polimerizaciones en cadena. El polímero crece debido a la adición de un radical libre reactivo (**centro activo**) a un monómero, transfiriéndose el centro activo al nuevo final de cadena.

Los radicales libres son intermediarios de las reacciones. Estos poseen un número impar de electrones y consecuentemente un electrón desapareado (no están cargados eléctricamente), por lo que son altamente reactivos con tiempos de vida muy cortos, pues se combinan rápidamente. La estabilidad de ciertos radicales aumenta considerablemente por fenómenos de resonancia. La estabilidad del medio reaccionante debe ser suficientemente grande como para que un cierto número de moléculas del monómero puedan reaccionar. Su desaparición dentro de un sistema

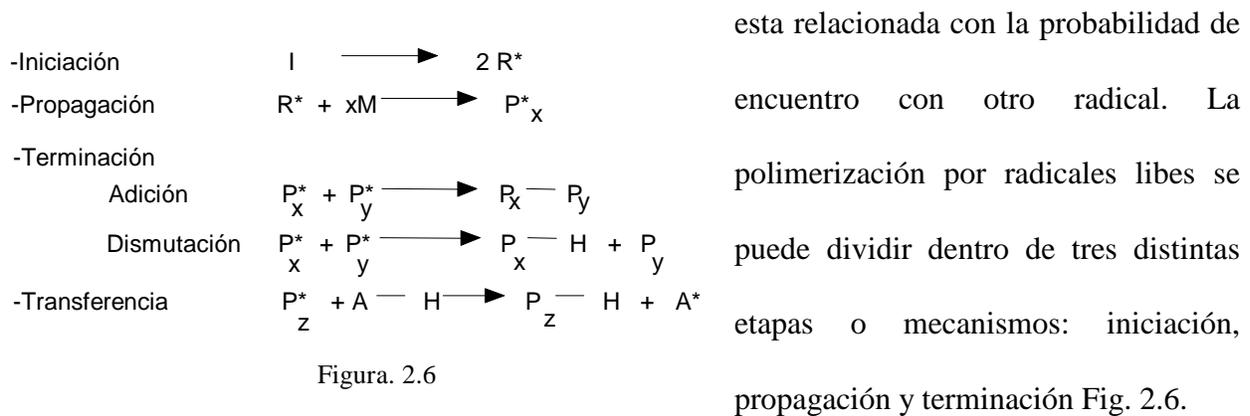
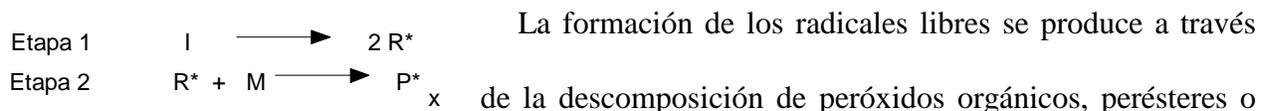


Figura. 2.6

Iniciación. Se crea el radical libre con centro activo en dos etapas. 1) En la primera se forma un radical libre R^* con un iniciador I , y 2) Se adiciona uno de estos radicales libres a la molécula del monómero M , ver figura 2.7.

Figura. 2.7 En donde P_x^* también puede denotarse como $R-M^*$

compuestos azo a elevadas temperaturas. Algunos métodos

utilizan luz ultravioleta a temperatura ambiente, pero la descomposición térmica es la más frecuente a nivel industrial; otros métodos son la descomposición fotoquímica, descomposición por descarga eléctrica, la formación por reacciones de metales con halogenuros orgánicos o por sistema redox.

En la reacción de propagación el polímero crece a través de la adición de moléculas del monómero denotadas como M en forma sucesiva y rápida a los centros activos.

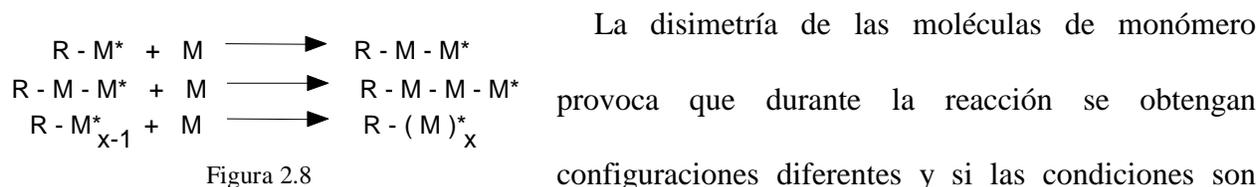


Figura 2.8

polímeros de alto peso molecular, ver figura 2.8.

Reacciones de terminación. La propagación podría continuar hasta que el monómero se agotase; pero no es así, la fuerte tendencia de los radicales los hace reaccionar en pares, formando un enlace covalente de electrones apareados perdiendo su actividad. Sin embargo, esta tendencia se compensa por la pequeña concentración de especies radicales, si se compara con la de los monómeros que se encuentran en el sistema. La etapa de terminación puede tener lugar de dos formas: por combinación o por desproporción.

Combinación o acoplamiento. También conocida como terminación por adición. Los electrones dispares de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente, (*acoplamiento de dos cadenas*) para formar una molécula de polímero sencilla. Nótese que esto es el resultado de una unión cabeza-cabeza, ver figura 2.9.

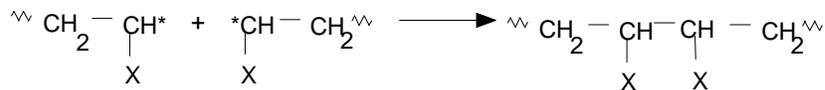


Figura 2. 9

Desproporción o dismutación. El hidrógeno final de uno de los dos radicales en crecimiento y su electrón libre se fijan sobre el segundo radical. Se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace, ver figura 2.10.

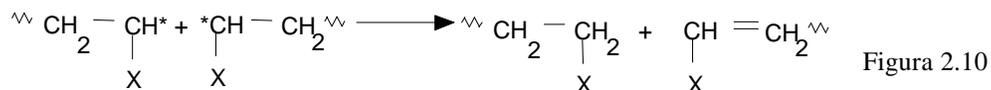


Figura 2.10

Durante la polimerización, se destruyen los radicales por uno de los mecanismos, o por los dos al mismo tiempo. Aunque las etapas de iniciación, propagación y terminación son necesarias y suficientes para la polimerización en cadena, conviene añadir la reacción de transferencia que es de hecho un desplazamiento de radicales.

Reacción de transferencia. Flory [22*, 23*] descubrió que la reactividad de un radical puede transferirse a otras especies, y estas especies pueden continuar la reacción en cadena. Las reacciones de transferencia producen la destrucción de un radical, pero al contrario de las reacciones de terminación, ellas dan nacimiento a otro radical capaz de reaccionar con el monómero, es decir hay un desplazamiento de radicales. Por ejemplo si $\overset{\sim}{\text{R}}^*$ es un radical en crecimiento, ver figura 2.11:



Figura 2.11

a la sustancia AB se le denomina agente de transferencia. El residuo A puede ser un hidrógeno, halógeno o grupos de átomos. A veces se agregan compuestos de transferencia para disminuir el peso molecular.

Reacciones de inhibición y retraso. Un agente de inhibición es un compuesto que impide la polimerización. Un agente de retraso es un compuesto que modera la polimerización. Ambos son reactivamente más fuertes que los radicales libres. Los inhibidores consumen rápidamente todos los radicales producidos, desapareciendo ellos mismos también rápidamente; esto se traduce en un periodo sin polimerización alguna, más cuando el inhibidor se ha consumido totalmente la reacción toma su velocidad normal. En las reacciones de retraso la reactividad de los retardadores con respecto a los radicales libres es más débil que la de los inhibidores. Consumen nada más una parte de estos radicales. Esto se traduce a una velocidad de polimerización más débil durante toda la reacción.

2.3.2. SISTEMAS DE POLIMERIZACION.

Las reacciones de polimerización por radicales libres se pueden realizar bajo diversos sistemas, ya sea por *polimerización en masa, disolución, suspensión o emulsión*; y cada sistema empleado trae consigo sus ventajas y desventajas. Durante la *polimerización en masa*, el iniciador generalmente es un compuesto que se descompone rápidamente para dar radicales en cantidad adecuada a temperaturas relativamente bajas. El monómero líquido ve favorecida su polimerización a causa de la acción del calor en presencia de un iniciador, pero en ausencia de disolvente. El medio reaccionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificar precipitándose si el polímero es insoluble en el monómero, formando polímeros puros y polidispersos, ya que por su viscosidad se dificulta la agitación y no se puede calentar uniformemente. Los sistemas de *polimerización en solución* permiten una reacción más regular, en donde el polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de

polimerización, pero se requiere de un consumo importante de disolvente que limite la viscosidad del medio. La *polimerización en emulsión* utiliza agua (solvente) como medio dispersante. Como los monómeros son generalmente insolubles en agua se emulsionan con agentes emulsificantes, obteniéndose un látex emulsión acuosa de polímero, pero son difíciles de separar de sus impurezas. En la *polimerización en suspensión* el monómero se dispersa en un medio acuoso en gotitas relativamente gruesas utilizando un agente estabilizador como gelatina, almidón, alcohol polivinílico, etcétera; que impide la coalescencia de las gotitas y un agente tensoactivo que regula su tamaño. El iniciador debe ser soluble en las gotitas de monómero. Se obtiene un polímero en forma de pequeñas perlas bastante puras, debido a la poca superficie específica. Es necesario eliminar perfectamente el agente tensoactivo por medio de un electrolito fuerte.

2.3.3. MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN IÓNICA.

Las polimerizaciones iónicas se clasifican de acuerdo a si los iones del polímero están cargados positivamente (catiónica) o negativamente (aniónica). Los iones de los carbonos portadores de las cadenas se les conoce como iones carbonio: carbocationes en la polimerización catiónica o carbaniones para la polimerización aniónica. La polimerización produce polímeros con alto peso molecular a una velocidad de formación muy grande, por lo que no es fácil calcular los datos cinéticos de la reacción.

Una polimerización iónica se inicia con la transferencia de un ion (o de un electrón) a un monómero formándose un par iónico. El contra ión de este par permanece próximo al extremo de la cadena creciente hasta que deja de existir, especialmente cuando se haya inmerso en un medio

con baja constante dieléctrica. A diferencia de la polimerización por vía radicales libres, la terminación no implica la reacción de dos cadenas crecientes, ya que su crecimiento es unimolecular sólo reacciona con su contra ión en una reacción de transferencia que deja a la cadena demasiado débil como para seguir propagándose. El oxígeno no influye sobre la polimerización y algunas impurezas impiden la reacción; los compuestos aromáticos, heterocíclicos, olifénicos o acetilénicos retardan o terminan la polimerización.

2.3.3. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.

En la polimerización aniónica se adicionan sucesivamente monómeros con dobles enlaces a una especie cargada negativamente (carbanión). La polimerización solo se puede llevar a cabo cuando se tienen monómeros con grupos que poseen gran electronegatividad como los grupos -C₆H₅, -CN, etcétera, los cuales ayudan a obtener un carbanión estable. Los catalizadores pueden ser metales alcalinos, amida de metales alcalinos, alcóxidos, alquilos, arilos, hidróxidos y cianuros. La iniciación puede desarrollarse a través de dos caminos:

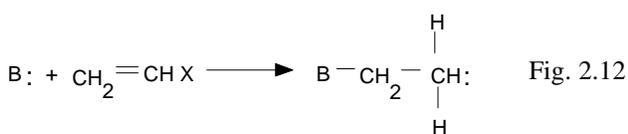


Fig. 2.12

1) En la iniciación por medio de bases. Se adiciona un ion negativo a un monómero, se abre un enlace y crece la cadena por un

extremo. La reacción depende de la propia reactividad del monómero, de la temperatura, la polaridad del disolvente, y la naturaleza del ion asociado (contra ión), ver figura 2.12. Los compuestos que tienen grupos electroactivos fuertes se contentan con bases débiles:

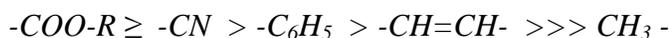


Figura 2.13

2) **En la iniciación por transferencia electrónica.** Se transfiere un electrón a un monómero de elevada afinidad por los electrones, solo si D o D⁻ es un donador de electrones, ver figura 2.14.

Es de suponer que M⁻ es menos reactivo que un verdadero carbanión o un radical libre, pero es lo suficientemente reactivo como para que la adición de

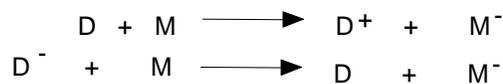


Figura. 2.14

un monómero a M⁻ forme una especie que contiene un extremo radical y un extremo aniónico.

En la propagación se adicionan moléculas de monómero a los centros activos, los cuales están en iones libres o pares iónicos.

(i) Propagación por iones libres, ver figura 2.15.



Figura. 2.15

(ii) Propagación por par iónico (A⁺ es el ion opuesto), ver figura 2.16.

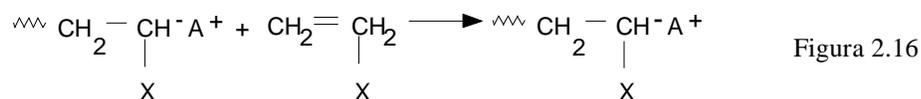
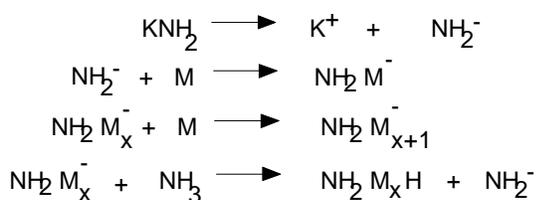


Figura 2.16



Donde M= monómero

Fig 2.17

La terminación implica transferencia, y la cadena cinética solo se rompe si la nueva especie es demasiado débil para propagarse. La terminación algunas veces no llega a ocurrir, debido a las impurezas que se hayan presentes. Si se realiza una

cuidadosa purificación para eliminar las especies en las que se produce la transferencia, la etapa de terminación se elimina, y las cadenas crecientes siguen activas indefinidamente. A este fenómeno se le conoce como polimerización viviente.

2.3.4. POLIMERIZACIÓN CATIONICA.

En ella se adicionan moléculas de monómero a una cadena en crecimiento cargada positivamente (ión carbonio). Los iniciadores de las polimerizaciones cationicas se pueden clasificar en tres grupos: a) Ácidos donadores de protones en el sentido de Brönsted: H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 ; b) Ácidos aceptadores de electrones del tipo de Lewis: esencialmente los catalizadores Fiedel y Craft como BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$; y c) Compuestos capaces de originar cationes activos $AgClO_4$, I_2 .

La reacción **inicia** por la donación de un protón (H^+) a un monómero por un ácido fuerte y en donde el ion carbonio es el portador de la cadena, ver figura 2.18.

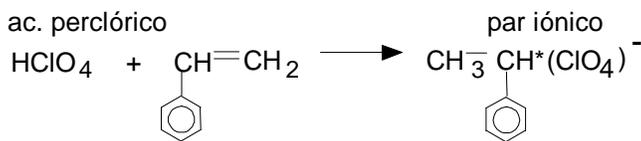


Figura 2.18

Obsérvese que el ión carbonio y el ión perclorato se encuentran estrechamente asociados como un par iónico. El complejo formado reacciona con el monómero, transfiriendo un protón y regenerando el ion carbonio al final de cada paso. Por consideraciones energéticas, la adición de monómero a este ion se realiza cabeza-cola. No se puede separar al anión del extremo catiónico creciente a ninguna distancia debido a la baja constante dieléctrica. En la **propagación** se adicionan moléculas de monómero al par iónico de la manera cabeza-cola antes citada. El

mecanismo de adición depende del tipo de ión opuesto, solvente, monómero y temperatura de la reacción. Aún cuando un exceso de humedad impide la polimerización, pequeñas cantidades de agua pueden actuar como cocatalizadores favoreciendo el crecimiento de la molécula.

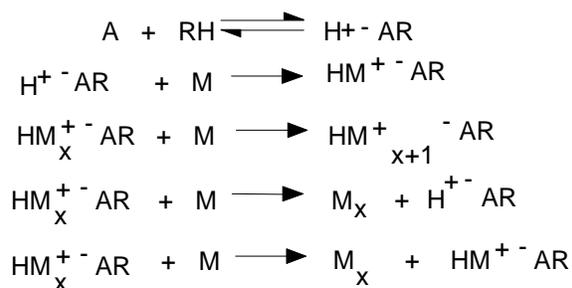


Figura 2.19

Donde A=catalizador
RH=cocatalizador
M=monómero

En la reacción de **terminación** se reordena el par iónico dando una molécula de polímero con insaturación terminal, más el complejo original. El complejo catalizador-cocatalizador se regenera produciéndose muchas cadenas cinéticas a partir de cada especie catalizador-cocatalizador. La terminación de la cadena

polimérica se da ya sea por el rearrreglo unimolecular del par ión o a través de la transferencia de especies como una molécula de monómero. Aunque el mecanismo exacto de terminación no está del todo entendido, se cree que la razón de que se obtengan cadenas cortas de polímero a temperatura ambiente es que la reacción de transferencia predomina a altas temperaturas. La iniciación, propagación, terminación y transferencia se puede observar en la Figura 2.19.

2.4. QUÍMICA DE LOS ACETILENOS.

La química de los polidiacetilenos conjugados ha sido objeto de importantes estudios desde hace más de medio siglo. Uno de los métodos preparativos más importantes consiste en el acoplamiento de los acetilenos y algunos de sus derivados, ver figura 2.20. Hace 100 años Glaser [32*] observó el acoplamiento oxidativo del fenilacetileno.

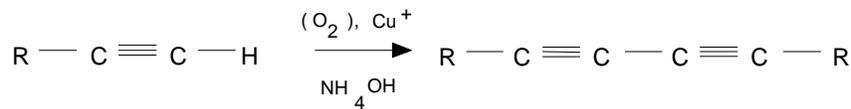


Figura 2.20

El derivado cúprico utilizado en la primera etapa, lo oxida a dienos. Actualmente se conocen los factores de la reacción aplicándosele para sintetizar polidiacetilenos, generalmente simétricos.

En 1956 Eglington y Galbraith [32*] propusieron la oxidación de acetilenos por sales cúpricas en piridina, ver figura 2.21:

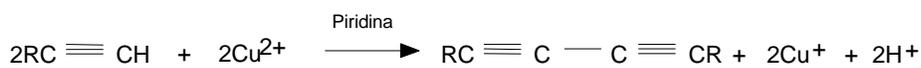


Figura 2.21

Ambos métodos se pueden aplicar a la síntesis de polidiacetilenos simétricos.

Bajo ciertas condiciones una reacción secundaria, conocida como acoplamiento Straus [32*], conduce a eninos conjugados (formación de un doble y triple enlace), ver figura 2.22.



Figura 2.22

El método llamado “acoplamiento Cardiot-Chodkiewicz ” que se elaboró en 1957. Consiste en reaccionar haloacetilénos con acetilenos terminales en la presencia de sales cuprosas y de aminas, ver figura 2.23. Éste método da buenos resultados en acoplamientos asimétricos:

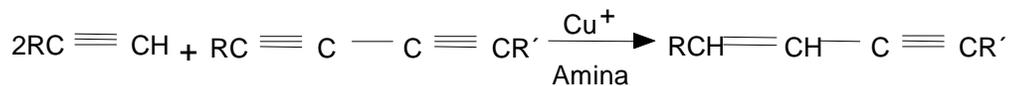
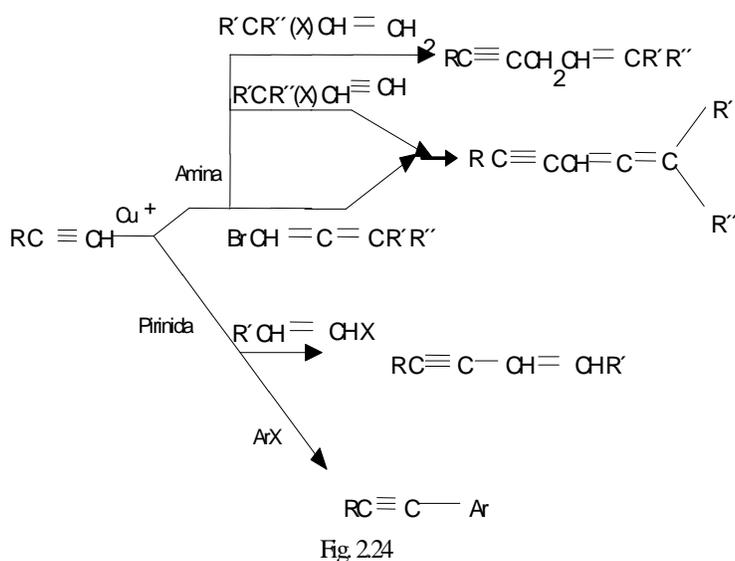


Figura 2.23

Bajo condiciones similares, los haluros insaturados condensan con acetilenos, ver figura 2.24

esto es:



(1) Los haluros de alilo y propargilo con acetilenos terminales conducen a aleninos y β eninos, respectivamente.

(2) Los haluros etilénicos forman eninos.

(3) Los haluros alénicos suelen dar aleninos.

(4) Los haluros aromáticos, bajo

algunas condiciones drásticas, produce arilacetilénos.

2.4.1. ACOPLAMIENTO DE ACETILENOS TERMINALES EN LA PRESENCIA DE SALES CUPROSAS: ACOPLAMIENTO GLASER

Este ha sido uno de los métodos de acoplamiento de acetilenos más investigados, ver figura 2.25; siendo sumamente satisfactorio cuando se desea realizar el acoplamiento de grupos acetilénicos terminales [35*]. Los acetilenos son tratados con aire u otro agente oxidante en la

presencia de una sal cuprosa y una sal de amonio con un apropiado pH. Este método se usa cuando se desea obtener diacetilenos simétricos, no importando los grupos funcionales de la cadena acetilénica.

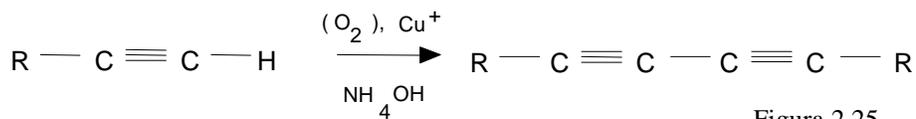


Figura 2.25

2.4.1.1. Factores de Reacción. Los factores de reacción en la obtención de polidiacetilénos son:

1. Proporción de la sal cuprosa. El empleo de la sal cuprosa varía mucho, dependiendo del tipo de acetileno utilizado. Se han reportado datos que van desde 0.2 a 600% de la suma teórica de la reacción, pero en general la relación de acetileno-Cu⁺ debe ser mayor a 1.

Con un exceso mayor al 300% de sal cuprosa la velocidad de reacción aumenta y se ven limitadas las reacciones secundarias. Generalmente, se emplean cantidades catalíticas del orden de 0.2-0.5% de sales cuprosas, con acetilenos hidrofílicos como alcoholes; especialmente cuando la oxidación se lleva a cabo en aire u oxígeno.

2. Agentes oxidantes. Los agentes oxidantes más utilizados son el aire y el oxígeno. Cuando se utiliza O₂ como agente oxidante la reacción es rápida y se puede seguir a través de mediciones volumétricas. Otros agentes oxidantes son el ferrocianuro de potasio, peróxido de hidrógeno y sales cúpricas.

3. Condiciones de pH. El pH puede variar enormemente en acetilenos. El acoplamiento oxidativo de ésteres acetilénicos, alcoholes acetilénicos e hidrocarburos acetilénicos se desarrolla bien en un pH básico; para lo cual, se adiciona una sal de amonio, una amina o pequeñas cantidades de ácido clorhídrico. Algunos derivados cuprosos precipitan cuando el sistema posee un pH de 5.

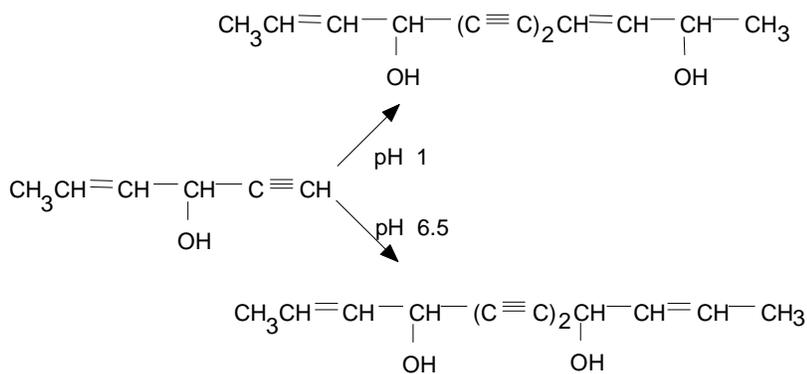


Figura 2.26

Algunos productos secundarios se forman cuando se efectúan acoplamientos a diferentes pH. La figura 2.26 ilustra la influencia que tiene el pH con los productos de la reacción.

4. Tiempo y temperatura. La temperatura ambiente es apropiada para la reacción; aunque se han reportado acoplamientos con temperaturas de 50 y 60 °C. El tiempo de reacción puede variar minutos a horas.

5. Solvente. Para acetilenos hidrofílicos el agua es un buen solvente. El metanol, etanol, dioxano, acetona y solventes miscibles en agua aumentan la solubilidad de los acetilenos; por otra parte, la piridina es un buen solvente de acetilenos y sus derivados cuprosos. Las amidas terciarias son también excelentes solventes, por ejemplo la dimetilformamida (DMF). Su utilización incrementa la velocidad de acoplamiento con una cantidad estequiométrica de sales cuprosas, por ejemplo:

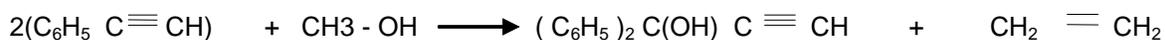


Figura 2.27

Para acoplamientos a gran escala en medio acuoso, se puede adicionar un solvente inmisible, pero debe tenerse especial cuidado, pues los reactivos pueden emulsificar.

6. Acetilenos. La velocidad de la reacción por acoplamiento varía con el tipo de acetilenos y la acidez que estos posean. El método Glaser se aplica a todos los **acoplamientos simétricos**

existentes, no importando los grupos funcionales que posea la cadena monomérico-acetilénica. Generalmente se obtienen buenos rendimientos, aunque en ocasiones la inestabilidad de los polidiacetilenos formados limita dicho rendimiento. Se han publicado trabajos donde utilizan el acoplamiento de acetilenos terminales a diinos. Así mismo, se han reportado cadenas acetilénicas con diferentes sustituyentes y grupos funcionales, como por ejemplo: 1) Grupos funcionales alifáticos, eniinos, derivados heterocíclicos, alifáticos, aromáticos, e hidrocarburos; 2) Diferentes tipos de alcoholes; (3) Éteres; (4) Cetonas; (5) Ácidos y ésteres; (6) Nitrilos.

Se han sintetizado cadenas grandes de poliinos por acoplamiento. Algunos de estos poliinos son: tetraïnos, hexaiinos, y octaiinos

Cabe aclarar que este tipo de acoplamiento no puede ser aplicado a acetilenos que tengan grupos funcionales altamente complejos, o con ciertos derivados metálicos, $H - C \equiv C - M$, pues generalmente son insaturables bajo las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción.

La desventaja del método, es que no produce buenos resultados en acoplamientos asimétricos, debido a la formación de dos acetilenos simétricos. Sin embargo, dependiendo del caso, se puede alcanzar un 20 o 30% de producto y algunas veces más. Sin embargo, como regla general la conversión es baja. Cuando se trata de polidiacetilenos altamente insaturados, la producción disminuye a unos cuantos por ciento, después los productos se pueden separar por cromatografía. La conversión de acetilenos a poliinos asimétricos mejora si se emplea un exceso del segundo acetileno dentro de la reacción.

2.4.2. ACOPLAMIENTO DE ACETILENOS TERMINALES POR SALES CÚPRICAS EN PIRIDINA: ACOPLAMIENTO EGLINGTON.

Desde hace unos 80-90 años (aproximadamente), las sales cúpricas se han utilizado como agente oxidante en el acoplamiento Glasser. Recientemente se ha reconocido su función real. En 1956 Eglington y Galbraith [32*] propusieron un nuevo método de acoplamiento de acetilenos terminales, denominada “oxidación de la sal cúprica en piridina”, ver figura 2.28.



Figura 2.28

Este método ha tenido buenos resultados con acoplamientos de acetilenos simétricos.

2.4.2.1. Características experimentales. Los derivados acetilénicos se calientan en una solución de piridina anhidra a una temperatura de 60°-70 °C; con un exceso de acetato cúprico. Aunque generalmente se utiliza la piridina, se pueden emplear otro tipo de solventes. El tiempo de reacción es corto (menor a 1 hora), y el rendimiento es bueno; pueden aparecer (aunque no en cantidad apreciable) algunos derivados cuprosos resultantes de una reacción intermediaria.

2.4.2.2. Factores de reacción. El acoplamiento catalítico cuproso en un medio de piridina con oxígeno, es una variación del método Eglington. Se han realizado diversos estudios comparativos variando las condiciones de reacción. Estos trabajos reportan haber utilizado diferentes sales de cobre en diferentes medios:

1. $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Piridina;
2. CuCl / Piridina;
3. CuCl / $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ / Isopropanol.

El tiempo medio de la reacción se obtiene midiendo el volumen de oxígeno absorbido. La piridina es un buen solubilizante y agente amortiguador, por lo cual, es la más empleada para este

tipo de acoplamientos. Se pueden emplear otras aminas, como por ejemplo, la morfolina y la tetrametiletilendiamina. No es recomendable utilizar bases complejas fuertes para este tipo de síntesis. Tanto metanol como éter se emplean como solventes para muchos acetilenos, especialmente para aquellos que son insolubles en agua.

La velocidad de la reacción aumenta con la acidez del protón acetilénico. Los alquilacetilenos reaccionan más lentamente que los acetilenos y diacetilenos.

2.4.2.3 Alcance de la reacción. El acoplamiento Egilngton es el más empleado para la síntesis de poliacetilénos simétricos. Los tres productos resultantes de la síntesis se pueden separar con relativa facilidad. El método es muy utilizado para sintetizar anillos grandes de poliacetilenos (C₁₂-C₅₀), pues se adapta fácilmente a altas condiciones de dilución. El método también se ha empleado para obtener polímeros a partir del acoplamiento de bisacetilenos, por ejemplo en la síntesis de di-t-butildecaino la cadena sufre deshidrohalogenación, ver figura 2.29.

La reticulación por acoplamiento del fenilacetileno con dimetilamina (en exceso), con la guanina correspondiente, ha reportado rendimientos de hasta el 45%.

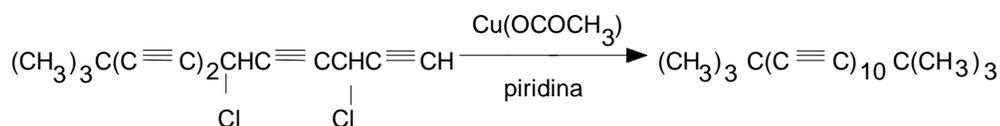


Figura 2.29

CARACTERIZACIÓN

“La razón conoce el principio y fin de las cosas y gobierna el universo”
Ciceron.

Las pruebas de caracterización se emplean por dos razones: 1) *para identificar la estructura molecular de un material* y 2) *para obtener sus propiedades físicas*, ver la tabla 3.1. Aunque las pruebas más empleadas son las que sirven para identificar la estructura química de un material, en algunos casos se requiere de ambos tipos de pruebas para la correcta identificación y descripción de un material.

Los polímeros pueden presentar variaciones estructurales entre cadenas distintas, tales como el peso molecular, los defectos químicos y de encadenamiento, las conformaciones de las cadenas y los efectos morfológicos. El tamaño de las cadenas poliméricas, los grupos funcionales, así como las características propias de sus cadenas, influirán en sus propiedades finales.

Tabla 3.1 Caracterización de polímeros

<i>Estructura Molecular</i>	<i>Propiedades Físicas</i>
Peso molecular	Punto de fusión cristalina y temperatura de transición vítrea
-Métodos de número promedio	Otros métodos de ablandamiento
-Métodos de peso y z-promedios	Propiedades de fabricación y calidad mecánica
-Método de viscosidad de disolución	Solubilidad
Distribución de peso molecular	Densidad
Cristalinidad y orientación	Propiedades Mecánicas - tensión-esfuerzo
Estructura química, configuración y conformación.	Deslizamiento, relajación de esfuerzo, Impacto, pruebas dinámicas.
-Análisis elemental	Propiedades de flujo y características de procesamiento
-Degradación	Pruebas ópticas
-Espectroscopia	Permeabilidad
-Difracción de rayos x	Flamabilidad
-Métodos ópticos	Propiedades biológicas y toxicológicas
	Pruebas eléctricas.

Las pruebas de caracterización desarrolladas en el presente trabajo, son: peso molecular, espectroscopia infrarrojo, análisis de rayos-x, radiación ultravioleta, DSC (calorimetría diferencial de barrido) y TGA (análisis termogravimétrico).

3.1. MEDICIÓN DEL PESO Y TAMAÑO MOLECULAR.

Existen muchos métodos para determinar pesos moleculares, pero la cromatografía es sin duda la mejor técnica para la identificación de materiales poliméricos. Algunos de estos métodos son los siguientes: (1) análisis de grupos funcionales por métodos físicos y químicos; (2) midiendo las propiedades coligativas del material; (3) midiendo la dispersión de la luz; (4) por ultra centrifugación, y (5) midiendo la viscosidad de soluciones diluidas. Todos estos métodos son en principio absolutos, es decir, se pueden calcular sin tener otras referencias de calibración. Estos métodos, con excepción de algunos tipos de análisis de grupos finales, requieren la solubilidad de los polímeros, y de que se pueda realizar una extrapolación a disolución infinita o que se trabaje con disolventes a la temperatura de Flory (temperatura inferior a la descomposición del material) con la cual se pueda alcanzar el comportamiento ideal en la disolución.

3.1.1. CROMATOGRAFÍA DE PERMEABILIDAD EN GEL.

El método se utiliza separando pequeñas muestras de polímero, determinando la distribución de los pesos moleculares a través de la recolección de sus diferentes fracciones. Las cadenas poliméricas son separadas por una columna cromatográfica empacada que contiene un gel poroso rígido de poliestireno altamente reticulado o vidrio poroso. Los poros de estos geles son del

mismo tamaño que las moléculas del polímero. Una solución diluida del polímero se introduce en una corriente de disolventes que fluyen a través de la columna, difundiendo en la estructura porosa interna del gel, en un grado que depende del tamaño de la molécula del polímero y de la distribución de tamaños de los poros del gel. Las moléculas más grandes (de altos pesos moleculares) entran sólo en una pequeña fracción de la porción interna del gel, o son completamente excluidas; las moléculas de polímero más pequeñas (menor peso molecular) penetran en una fracción mayor en el interior del gel. Mientras más grande es la molécula, menos tiempo permanece en el interior del gel y antes recorre la columna, eluyendo ordenadamente de acuerdo a su tamaño molecular. Las moléculas con grados de polimerización de hasta 10 ($P=10$) pasan por los poros capilares del gel, mientras que polímeros con $P=10,000$ solo pueden hacerlo por muy pocos poros. Cuando se utilizan geles de poliestireno, se pueden analizar materiales no polares, utilizando solventes como tetrahidrofurano (THF) o tolueno. Las fracciones separadas son recolectadas, secadas y pesadas, para después medir el peso molecular por algunos métodos independientes. El equipo de cromatografía de gel permeable (GPC) realiza todos estos pasos, pues posee un detector que determina la concentración del polímero en el efluente; que generalmente es un difractor diferencial, el cual mide el cambio en el índice de refracción, ya que es directamente proporcional a la concentración de la solución diluida del polímero. El desplazamiento por la línea base, por lo tanto, será proporcional a la diferencia en el índice de refracción y a su concentración.

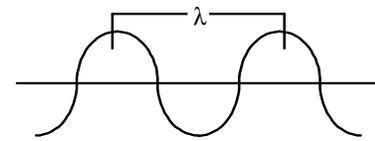
Aunque no existe una teoría que prediga los tiempos de retención o los volúmenes como función del tamaño molecular para la cromatografía de geles permeables, el método proporciona parámetros que pueden ser utilizados con confianza.

Se calibra empíricamente una columna (con geles de distinto tamaño de poros) obteniendo una relación que represente una cantidad de soluto frente a volumen de retención en un cromatograma, convirtiéndose en una curva de distribución de tamaños moleculares. Con frecuencia se emplean poliestirenos de distribución estrecha. Cuando el calibrado se realiza en términos del tamaño molecular, por ejemplo $[\eta]M$, se puede aplicar a una gran variedad de polímeros tanto lineales como ramificados; y de acuerdo al tipo de gel utilizado, se utilizan diferentes disolventes y polímeros. Con geles de poliestireno se pueden medir polímeros polares en disolventes tales como el tetrahidrofurano, tolueno, o-diclorobenceno (a altas temperaturas); con tamices de vidrio poroso pueden usarse sistemas más polares que incluyen disolventes acuosos. Unos cuantos miligramos bastan para el trabajo analítico, en un lapso 2 a 4 horas.

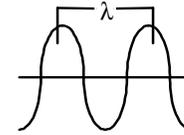
3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La espectroscopia, es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Los colores que vemos son el resultado de la absorción de energía. Las longitudes de onda a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante dependen de la estructura del compuesto. Es por esto que las técnicas espectroscópicas pueden emplearse para determinar las estructuras de compuestos desconocidos.

La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en formas de ondas. Cada tipo de radiación electromagnética (ondas de radio, ultravioleta, infrarrojo, visible, etc.) se caracteriza por su **longitud de onda** (λ), que es la distancia entre la cresta de una onda y la cresta de la onda más próxima, ver figura 3.1. El color de un objeto depende de la longitud de onda de la luz que refleja. Cuando la luz blanca (luz con longitudes de onda



Longitud de onda



Longitud de onda

Figura 3.1. Longitud de onda de la radiación electromagnética

del visible) incide sobre un objeto, parte de ella se absorbe y otra parte se transmite. Si el objeto absorbe todas las longitudes de onda excepto las que corresponden a la luz roja el objeto se vera de color rojo. Si el objeto absorbe longitudes de onda de una amplitud reducida del espectro, el objeto aparecerá de un color complementario al absorbido. Las longitudes de onda que producen efectos visuales se extienden entre 400 y 750 nm, siendo una pequeña fracción del espectro total

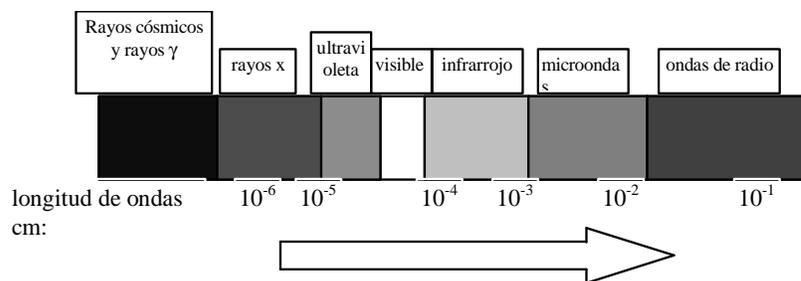


Figura 3.2

longitud de onda creciente, energía
decreciente

de radiación electromagnética. Las longitudes de onda más cortas que las de la zona visible dan lugar a la llamada región ultravioleta, mientras que las longitudes

de onda más largas constituyen la región del infrarrojo, ver figura 3.2.

Además de las longitudes de onda, las radiaciones pueden caracterizarse por su **frecuencia** (ν), que se define como el número de ciclos completos por segundo (cps), también llamados Hertz

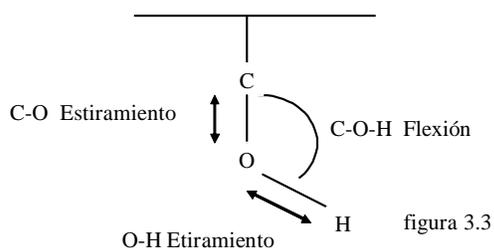
(Hz). La radiación de mayor frecuencia tiene un número más elevado de ondas por segundo, por lo cual, la longitud de onda será menor. Longitud de onda y frecuencia son inversamente proporcionales. Esta relación puede expresarse como $(\nu = c / \lambda)$; donde (ν) es la frecuencia en Hz, (c) es la velocidad de la luz y (λ) es la longitud de onda en cm. En espectroscopia infrarroja la frecuencia se expresa mediante el **número de onda**, es decir, el número de ciclos completos por centímetro (1/cm). La unidad infrarroja es el micrómetro, μm (o micra μ), donde $1.0 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ ó 10^{-4}cm .

La radiación electromagnética se transmite mediante paquetes corpusculares de energía denominados fotones o cuantos. La energía de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa como $(E = hc / \lambda)$, siendo h la constante de Planck. La radiación de menor longitud de onda tiene mayor energía, por lo cual, un fotón de luz ultravioleta tiene mayor energía que un fotón de ondas de radio. La energía de un fotón es directamente proporcional a la frecuencia (más ondas por unidad de tiempo significa mayor energía). La relación entre ambas magnitudes se expresa en la ecuación $(E = h \nu)$. Las moléculas absorben solamente longitudes de onda específicas de la radiación electromagnética. La absorción de la luz ultravioleta (radiación de alta energía), promueve a un electrón a un orbital de mayor energía. La radiación infrarroja no contiene suficiente energía para promover electrones a niveles superiores; su absorción sólo produce vibraciones más amplias de los átomos enlazados. Cuando una muestra absorbe radiación, disminuye el número de fotones que se transmiten a través de la misma, hecho que se manifiesta en un descenso de la intensidad de dicha radiación. Esta disminución de intensidad es precisamente lo que se mide en las determinaciones espectroscópicas.

La espectroscopia infrarroja supone la interacción de las radiaciones electromagnéticas con la masa del polímero. La energía asociada con la vibración de los átomos en una molécula, es

absorbida y cuantizada por radiación electromagnética en la región del infrarrojo (aproximadamente $1 > \lambda > 50 \mu\text{m}$ ó $400 > \lambda > 4000 \text{ cm}^{-1}$), mostrándose como pendientes de transición entre estados de diferencia vibracional. Los núcleos de los átomos enlazados por uniones covalentes, experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado (esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal). La exacta longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de absorción de ese enlace. Por lo tanto, diferentes tipos de enlaces (C-H, C-C, O-H, etc.) absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda. Las interacciones resultan, en la absorción de ciertas longitudes de onda de radiación; energía para la cual corresponde la energía de transición entre varios estados vibracionales-rotacionales (o solamente rotacionales) de la molécula o grupos de átomos que contiene la molécula.

Un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación, ver figura 3.3, por lo que ese enlace puede absorber energía a más de una longitud de onda. Un enlace O-H, por ejemplo, absorbe energía a unos 3330 cm^{-1} ; una radiación en esta longitud de onda produce



un aumento en las vibraciones de alargamiento del enlace O-H. Este mismo enlace absorbe unos 1250 cm^{-1} , fenómeno relacionado con un aumento en las vibraciones de flexión. Estos tipos de vibración se

denominan *modos fundamentales de vibración*. Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace, y se debe en parte, a cambios en el momento de enlace a

enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares (tales como C-H ó C-C) presentan absorciones débiles; los enlaces polares (C=O) originan absorciones mucho más intensas.

El instrumento utilizado para medir la absorción de radiación infrarroja se conoce con el nombre de espectrofotómetro de infrarrojo. El sistema de medición es sencillo, en un extremo existe una fuente luminosa que emite todo el rango de longitudes de onda de la radiación infrarroja. La luz de dicha fuente se divide mediante espejos en dos haces iguales: el haz de la muestra y el haz de la referencia. Tras atravesar la celda de referencia (que contiene el disolvente con la muestra disuelta, o bien, con nada si la muestra se pone sin disolvente) y la celda de la muestra, ambos haces se combinan en otro sistema de espejos, para dar un haz con las características de los dos haces anteriores. Este haz alternante atraviesa una red de difracción que lo separa en las diferentes longitudes de onda que lo componen. Finalmente, el detector mide la diferencia de intensidad de los dos segmentos del haz a cada longitud de onda y pasa esta información al sistema registrador, que traza el espectro infrarrojo.

Un espectro infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de la longitud de onda o de frecuencia, cambiando continuamente en una pequeña porción del espectro electromagnético contra porcentaje de transmitancia (%T) o absorbancia (A).

$$\%T = (\text{intensidad} / \text{intensidad original}) \times 100.$$

En la mayoría de los espectros de infrarrojo, se registra la longitud de onda o la frecuencia contra %T. Cuando una muestra no absorbe radiación a una longitud de onda en particular, se registra como un 100% T (idealmente). La absorción de radiación a una longitud de onda dada origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción. La porción del espectro donde %T es 100 o cerca de 100 se llama línea base, registrándose en la parte superior de un espectro de infrarrojo.

3.2.1 INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.

A través del examen de miles de espectros de infrarrojo, los químicos han llegado a determinar las longitudes de onda de absorción para cada grupo funcional. Tal información se resume en lo que se conoce como cartas de correlación, ver figura 3.4. Estas cartas suministran información de muchas uniones o grupos químicos que pueden detectarse en el espectro de un polímero, junto con las longitudes de onda aproximadas a las que se producen. No existen reglas rígidas para la interpretación de un espectro al infrarrojo, pero que si obedecen ciertos requisitos para satisfacer su interpretación.

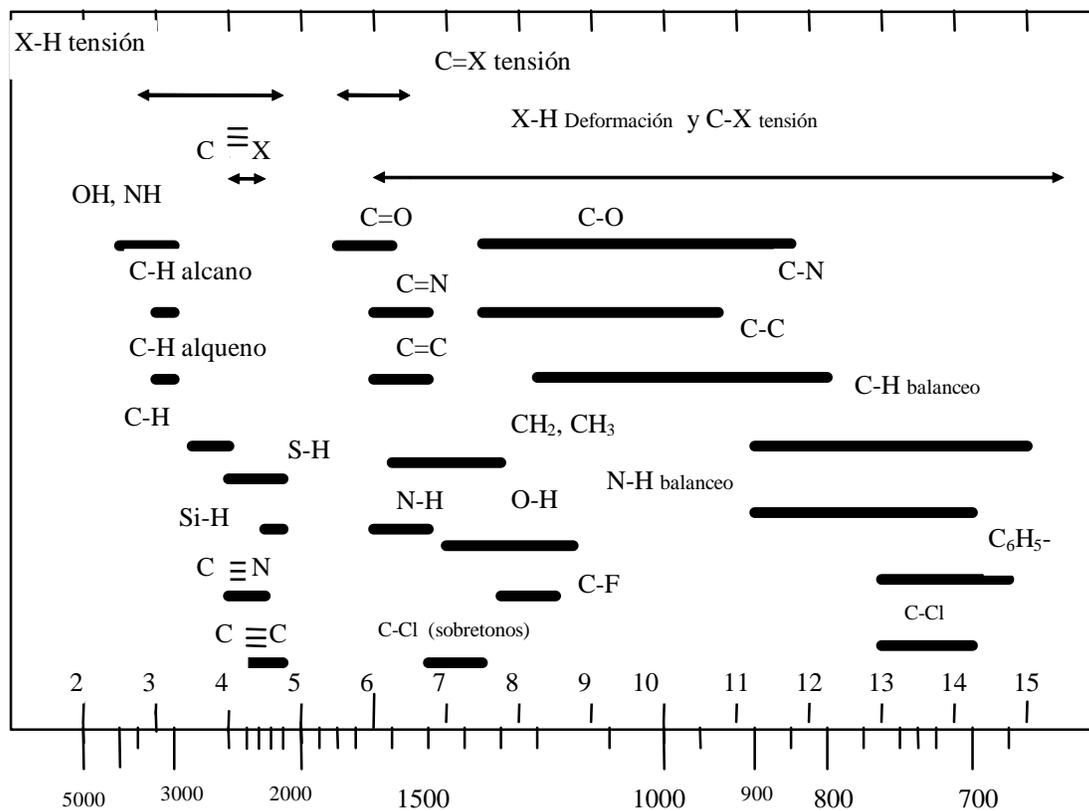


Figura 3.4 Cartas de correlación de espectros al infrarrojo

3.2.1.1. Alquinos. Las dos vibraciones de alargamiento de las moléculas acetilénicas implican el alargamiento de los enlaces $\text{-C}\equiv\text{C-}$ y C-H. La flexión C-H es característica de los acetilenos monosustituídos y del acetileno.

La banda de alargamiento débil $\text{-C}\equiv\text{C-}$ de la molécula acetilénica ocurre en la región de 2100-2260 cm^{-1} ; aunque proviene de absorciones débiles, esta región en la mayoría de los grupos funcionales no presenta absorción. Debido a la simetría, no se observa ninguna banda $\text{-C}\equiv\text{C-}$ en el espectro infrarrojo del acetileno y los acetilenos sustituidos simétricamente. En acetilenos monosustituídos, la banda aparece a 2100-2140 cm^{-1}

Los acetilenos disustituídos, con sustituyentes distintos, absorben cerca de 2190-2260 cm^{-1} . Cuando los sustituyentes son similares en masa, o cuando producen efectos inductivos o mesoméricos similares, la banda puede ser tan débil que puede pasar desapercibida en el infrarrojo. Por razones de simetría, un $\text{-C}\equiv\text{C-}$ terminal produce una banda más intensa que el $\text{C}\equiv\text{C}$ interno (pseudo simetría). La intensidad de la banda de alargamiento se incrementa por la conjugación con el grupo carbonilo.

Casi todos los compuestos orgánicos contienen enlaces C-H. La vibración de alargamiento de dichos enlaces presenta absorciones localizadas entre 2880-3300 cm^{-1} . Estos picos son útiles para determinar la hibridación del carbono en cuestión. Las vibraciones de alargamiento C-H de los acetilenos monosustituídos ocurre en la región de 3267-3333 cm^{-1} . Esta es una banda más intensa y más estrecha que las bandas de OH y NH.

Las vibraciones de flexión C-H de los acetilenos monosustituídos origina una absorción amplia e intensa en la región de 700-610 cm^{-1} . La vibración de flexión C-H se presenta en forma de una banda amplia y débil en la región de 1220-1370 cm^{-1}

3.2.1.2. Ésteres. La absorción infrarroja del carbonilo de los ésteres alifáticos se observa cerca de 1740 cm^{-1} . Sin embargo, los ésteres conjugados (α , β -insaturados o ésteres α -arílicos) absorben a frecuencias ligeramente más bajas, cerca de 1725 cm^{-1} (generalmente se encuentran en la región de $1715\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$). Los ésteres tienen dos bandas de absorción características intensas que se derivan del alargamiento C=O y C-O. La vibración de alargamiento C=O ocurre a frecuencias mayores (longitud de onda menor) que para el caso de las cetonas normales. La constante de fuerza del enlace carbonilo se incrementa debido a la naturaleza atrayente de los electrones del átomo de oxígeno adyacente (efecto inductivo). El traslape ocurre en los ésteres donde la frecuencia del carbonilo se disminuye, y en las cetonas donde se incrementa la frecuencia de cetona normal. No obstante una característica de los ésteres es la banda de alargamiento C-O intensa, que se presenta en la región donde existe una banda más débil para las cetonas. Existe el traslapamiento en la frecuencia del C=O de los ésteres o las lactonas o los ácidos, pero las vibraciones de alargamiento y flexión OH además de la posibilidad de formar sales permite distinguir a los ácidos.

La frecuencia del carbonilo de éster responde a cambios del medio, presente en las cercanías del grupo carbonilo casi del mismo modo que en las cetonas.

Para las vibraciones de alargamiento, la banda de absorción C=O de los ésteres alifáticos saturados se encuentra en la región de $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Las vibraciones de alargamiento C-O de los ésteres presentan dos vibraciones asimétricas acopladas: C-C (=O) y O-C-C; la primera es considerada como la más importante. Las bandas se encuentran en la región de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Las vibraciones simétricas correspondientes son consideradas de poca importancia. Las correlaciones de alargamiento que presentan los grupos C-O son menos confiables que las que presentan los C=O. La banda O-C-C de los ésteres (alargamiento carbono oxígeno del alcohol)

de los alcoholes primarios se presenta en la región de 1031-1064 cm^{-1} ; los ésteres secundarios la presentan cerca de los 1100 cm^{-1} .

3.3. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.

Las longitudes de onda de la luz UV y visible son más cortas que las de IR. El espectro visible abarca desde 400nm (violeta) hasta 750 nm (rojo), mientras que el UV abarca el intervalo de 100-400 nm ($1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$). Las radiaciones de luz visible y UV poseen una energía superior a la infrarroja y su absorción se traduce en transiciones electrónicas, ya que se promueven electrones de un estado basal de baja energía a uno excitado, ocupando orbitales de energía mayor. Mientras menor sea la fuerza de atracción entre los electrones que forman el enlace en la molécula, menor será la energía (mayor longitud de onda) requerida para excitarlos. Los compuestos coloridos tienen enlaces múltiples por lo que los electrones se pueden excitar fácilmente. Estas transiciones requieren de 40 a 300 kcal/mol. La longitud de onda de la luz UV o visible depende de la facilidad de transición electrónica, ya que, cuando ésta radiación atraviesa un compuesto de enlaces múltiples parte de la misma es absorbida por la sustancia.

Un espectrofotómetro de luz UV o visible exhibe el mismo diseño básico que uno infrarrojo. La absorción de radiación por parte de la muestra se mide a varias longitudes de onda y se presenta gráficamente, dando un espectro donde se mide la absorbancia o transmitancia contra longitud de onda. Debido a que la absorción de energía por las moléculas es cuantizada, cabe esperar que las transiciones electrónicas se produzcan a longitudes de onda discretas, en forma de picos agudos. Sin embargo, este no es el caso, pues los espectros de UV o visible consisten en bandas anchas de absorción repartidas sobre un amplio rango de longitudes de onda; la anchura

de estas bandas se deben a que tanto el estado basal como el excitado de una molécula están subdivididas en una serie de subniveles vibracionales y rotacionales. Las transiciones electrónicas se pueden producir entre cualquiera de estos subniveles del estado basal y otro del estado excitado. Como todas estas transiciones difieren muy poco en energía, las longitudes de onda de absorción son muy semejantes y los picos se superponen conjuntamente dando una banda ancha en el espectro.

3.4. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

El método de *difracción de rayos X*, se emplea para observar la *capacidad de cristalización* de un material; investigando la *disposición ordenada de los átomos o moléculas*, por medio de la *interferencia* de la interacción de la radiación electromagnética y las moléculas con estructuras comparables en tamaño a la longitud de onda de radiación. Si las estructuras se disponen en un retículo o conjunto ordenado, las interferencias son nítidas. La radiación se dispersa o difracta solo bajo condiciones experimentales específicas proporcionando información de la geometría de las estructuras dispersantes. Las longitudes de onda de los rayos X se comparan con las distancias interatómicas de los cristales; la información obtenida a partir de la dispersión para ángulos amplios describe la disposición espacial de los átomos. La dispersión de los rayos X en ángulos pequeños (Porod 1961) se utiliza para determinar periodicidades elevadas, que surgen a partir de cristalitos laminares o a partir de espacios vacíos, ver las figuras 1.15 y 1.16 del capítulo I.

Los rayos X son producto del bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje, efectuado en el interior de un tubo al vacío. Los rayos X salen al exterior a través

de una ventana de berilio o mica, cuyo rayo tiene características bien delimitadas. El anticátodo metálico y el voltaje aplicado determinan la(s) longitud(es) de onda de los rayos X producidos.

Los rayos X ya difractados se detectan por la acción que ejercen sobre una película o placa fotográfica, o por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimenta un registrador.

Los rayos X de una longitud de onda se difractan solo en algunas orientaciones específicas de la muestra. Si la muestra esta formada por un único cristal, éste se puede colocar en todas las orientaciones posibles, normalmente por rotación u oscilación de la muestra alrededor de uno de sus ejes, alcanzando las orientaciones deseadas con respecto al haz de rayos-X. También se puede utilizar una muestra de polvo de cristales pequeños, que orientados al azar proporcionan todas las orientaciones posibles. El método del polvo es más sencillo, pero genera menos información que el método de cristal único, ya que éste último permite investigar una por una las orientaciones al rededor de un eje del cristal.

Puesto que los cristales únicos de polímeros, son demasiado pequeños para experimentos de difracción de rayos X, la estructura cristalina de un polímero se determina normalmente a partir de diagramas de una fibra estirada del polímero. El alineamiento de las regiones cristalinas produce diagramas similares a los diagramas de rotación a partir de un cristal único. Los máximos de difracción se presentan en filas perpendiculares al eje de la fibra, y se denominan líneas de capas.

Conformaciones de cadena. La periodicidad de la estructura molecular de un polímero, se caracteriza por la existencia de una unidad que se repite (monómero); asimismo, la periodicidad de sus cristales posee una distancia que se repite. Esta distancia se mide directamente a través de la distancia entre las líneas de capa; es decir, cuanto mayor es la distancia que se repite, las líneas

de capa estarán más próximas. La unidad que se repite se deduce a partir de la posición de los haces de rayos X difractados y de las dimensiones de la *celda unidad* (unidad de volumen geométrico más simple, que por repetición, da lugar a la estructura cristalina en tres dimensiones). Las posiciones de los átomos en la celda unidad se deducen a partir de las intensidades relativas de los rayos difractados. Sin embargo, los diagramas de difracción de los polímeros, no suministran la suficiente información como para poder realizar análisis completos; así que, se emplea información estructural adicional a partir de otras fuentes, tales como, longitudes y ángulos normales de enlace y posiciones atómicas a lo largo de la cadena, sugeridas a partir de la estructura química de la muestra. Por ejemplo, la distancia que se repite de 2.55 Å en los cristales de polietileno, se identifica fácilmente con una sola unidad que se repite en la conformación plana en zigzag.

Empaquetamiento de cadena. El empaquetamiento de las cadenas se describe en términos de celda unidad y se obtiene a partir de la distancia que se repite, y de las posiciones de las manchas de difracción en las líneas de capas. Este volumen proporciona la densidad de los cristales que se emplean en la determinación del grado de cristalinidad.

Las disposición atómica en el interior de la celda unidad es más difícil de determinar que sus dimensiones, pero se pueden deducir algunas estructuras a partir de estas dimensiones y del conocimiento de la conformación de la cadena, comprobándose en términos de las intensidades de difracción calculadas y observadas, utilizando técnicas cristalográficas bien establecidas.

Desorden en la estructura del cristal. Hasta ahora se ha supuesto que los cristales de los polímeros están formados por átomos ordenados geoméricamente. Sin embargo, existen defectos y distorsiones de los cristales de todos los materiales, que juegan un papel importante en la estructura de los polímeros. Los datos de difracción de rayos X proporcionan información acerca

de los aspectos cualitativos del desorden en la estructura del cristal, puesto que el desorden produce un ensanchamiento de los máximos de difracción. Diferentes máximos de difracción son sensibles de manera distinta a tipos particulares de desorden, por lo que, un estudio sistemático de los ensanchamientos suministra información detallada sobre los tipos de alteraciones en los cristales (Clark 1962).

Es difícil obtener medidas cualitativas del desorden de la estructura cristalina, a causa del ensanchamiento de los máximos de difracción que se originan tanto por cristalitas de pequeños tamaños como por distorsiones en el interior de cristales grandes. La explicación se acepta en la interpretación de los diagramas de difracción de los polímeros. Sin embargo, la distorsión de cristales perfectos para dar cristales (Hosemann 1962) se considera actualmente importante en muchos polímeros.

Orientación. A menos que las regiones cristalinas de los polímeros estén orientadas, como ocurre en el estirado de una fibra, los máximos de difracción se unen formando anillos, procedentes de los máximos de muchos cristalitas con orientaciones diferentes. Si la orientación es intermedia entre los límites, los anillos se separan en arcos y se realiza una orientación cristalina por medida de la extensión angular y de la intensidad de estos arcos.

3.5. ANÁLISIS TÉRMICO.

El análisis térmico es un método de análisis en el que se estudian los efectos de calor que se producen en una muestra, para obtener información cualitativa y cuantitativa de ella.

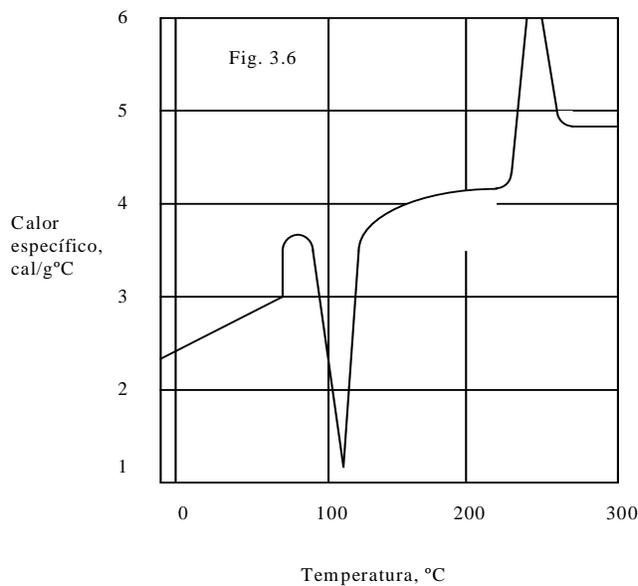
Esta técnica, ha realizado avances impresionantes en la caracterización de polímeros, desarrollando de una gran variedad de análisis térmicos, entre los que se encuentran el análisis

termogravimétrico (TGA), el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termomecánico (TGM), así como el análisis de gases de efluentes. El uso de estas técnicas ofrece estudiar los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento, transición vítrea, cristalización o diferentes tratamientos térmicos de los polímeros, ofreciendo una amplia gama de respuestas de los sistemas a la temperatura, que incluyen la polimerización del material, degradación u otros cambios químicos. Estos análisis se desarrollan gravando una serie de eventos térmicos sufridos por un material que se encuentra sujeto a la acción de calor, respecto a los cambios en sus propiedades térmicas.

3.5.1 CALORIMETRIA POR ANÁLISIS DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

El término aplica a dos formas diferentes de análisis, de las que una de ellas está más estrechamente vinculada a la calorimetría tradicional (la cual es la que trataremos aquí). En este tipo de DSC (Perkin Elmer), un circuito de temperatura media mide y controla las temperaturas de los recipientes de la muestra y referencia, para ajustarse a un programa determinado de tiempo contra temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador X-Y. Al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperaturas compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra presenta una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener ambas temperaturas iguales, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

La precisión que ofrece la técnica de DSC no es tan exacta como la que puede ofrecer un buen calorímetro adiabático (1-2 % frente 0.1%), sin embargo, se obtienen buenos datos térmicos de los polímeros, ofreciendo mayor velocidad de operación y menor costo, por lo que este instrumento se convierte en una buena elección para el estudio térmico de un polímero. Generalmente, los resultados de las curvas de calor específico contra temperatura obtenidas por DSC son el resultado del calentamiento de la muestra y un enfriamiento brusco. Cada curva



aumenta linealmente con la temperatura cuando se opera a bajas temperaturas, después aumenta más pronunciadamente en la temperatura de transición vítrea.

Con la aparición de la movilidad en las cadenas moleculares por encima de esta transición tiene lugar la cristalización, indicándose en el descenso de la curva del calor específico. A temperaturas más altas

los cristales funden con el correspondiente aumento de calor específico que se pone de manifiesto en la curva registrada.

3.5.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Principios. Estudia el cambio en la masa de una muestra cuando la temperatura varía.

Instrumentación. Posee una balanza sensitiva con un platillo interno para la muestra, un calorímetro con control de temperatura de precisión, programado para variar la temperatura. Este

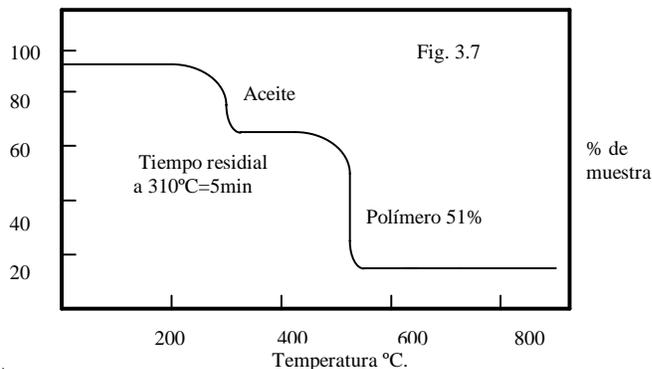
instrumento puede controlar la atmósfera de la muestra, asimismo cuenta con la propiedad de integración electrónica y curva de presentación derivada.

Aplicaciones. Se puede aplicar en los análisis cualitativo y cuantitativo para un amplio rango de muestras, especialmente para materiales inorgánicos y poliméricos. Asimismo, se pueden realizar estudios cinéticos donde los cambios en el peso pueden ser claramente atribuidos a una reacción en particular. Se pueden estudiar las reacciones químicas, volatilización, absorción y desorción del material. La precisión de esta técnica es al rededor del 1% pero muy variable.

Desventajas. Se limita a muestras con cambios de peso bajos, así como a su fusión. Los cambios en su fase cristalina no se pueden estudiar. Las huellas térmicas complejas son difíciles de interpretar.

Termogravimetría (TG). Formalmente conocida como análisis termogravimétrico, monitorea el cambio en el peso de una muestra cuando la temperatura varía. Se controla la atmósfera con O₂ o N₂, ya que se puede fomentar o suprimir reacciones de oxidación. Cuando se calienta por encima de un rango de temperatura de 1000 °C, muchos materiales sufren cambios en el peso, dando como resultado, curvas que son características de dicho material. Los cambios están unidos a un evento térmico, como oxidación, o pérdida de agua de cristalización; el tamaño de paso en la curva puede ser utilizado para análisis cuantitativo.

Instrumentación. Los primeros diseños consistían de una balanza térmica con un platillo suspendido en un calorímetro eléctrico. Las cartas obtenidas arrojaban una señal de cambios de temperatura y masa. En general, los estudios de análisis termogravimétricos emplean una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura. Algunas aplicaciones ofrecen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición,



composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros, y composición de los polímeros.

El análisis termogravimétrico (TGA) es un proceso en el que se mide

continuamente el peso de una muestra, haciendo variar la temperatura de reacción a través de un programador porcentual de calor. En muchas pirólisis de polímeros, las curvas de TGA siguen una trayectoria sigmoideal sencilla. El peso de la muestra disminuye lentamente al comienzo de la reacción, después disminuye rápidamente en un rango limitado de temperatura, y los niveles finales como los reactantes se convierten rápidamente. El estado de la curva depende de los parámetros cinéticos involucrados, y/o el orden de la reacción (n), el factor de frecuencia (A), y la energía de activación (E). Los valores de estos parámetros pueden tener mayor importancia en la elucidación de los mecanismos involucrados en la degradación de los polímeros.

Sin embargo, las curvas de TGA pueden ser más complejas de lo que se ha descrito. Por ejemplo, si un material se degrada en “multietapas” (proporción de etapas de enfriamiento de orden similar), y si la energía de activación de la razón de enfriamiento por etapas son de una magnitud similar, se puede obtener una sola señal sigmoideal previendo una energía de activación total para la degradación de la muestra. Sin embargo, si los valores de las etapas proporcionales de control difieren suficientemente, la señal de TGA puede tener dos o más curvas sigmoideales, y si los ordenes de reacción para las varias etapas proporcionales de control tienen valores mayores a cero, se pueden observar dos o más puntos de inflexión. Las señales sigmoideales separadas pueden ser analizadas individualmente para valores de E , n y A por métodos similares a los

empleados para las curvas de TGA que tienen una sola señal sigmoïdal. Si los valores de E para las etapas proporcionales de control no son lo suficientemente diferentes, una reacción puede sobreponerse a otra y los análisis de las curvas de TGA pueden ser sumamente difíciles para interpretar.

Aplicaciones del TGA. El TGA puede utilizarse para caracterizar y comparar muestras usando el termograma como una impresión digital. Este tipo de análisis se pueden emplear en los estudios de materiales individuales, o en una mezcla de componentes, en cuyo caso, se puede relacionar el paso de un termograma con uno de los componentes. Los cambios de pesos en las reacciones químicas se pueden monitorear en orden a la secuencia cinética de la reacción. El TGA, hoy día, se aplica en estudios de polímeros para el estudio de estabilidad térmica, análisis cualitativo y cuantitativo.

Los estudios de TGA son complementarios al análisis térmico diferencial, a la cromatografía, al infrarrojo y al método de espectroscopia de masas.

PARTE EXPERIMENTAL

**“Primero pienso, luego existo”
Descartes**

A continuación se describirán los métodos, procedimientos y pruebas realizadas durante la síntesis de los cinco polímeros diacetilénicos desarrollados dentro del Departamento de Polímeros en el Instituto de Materiales. Estos cinco polímeros son:

1. Poli (azelato de hexa-2, 4-diinileno).
2. Poli (azelato de octa-3, 5-diinileno).
3. Poli (azelato de deca-4, 6-diinileno).
4. Poli (azelato de dodeca-5, 7-diinileno).
5. Poli (azelato de decosa-10, 12-diinileno).

Para obtener los cinco polímeros antes descritos (poliésteres polidiacetilénicos), se efectuaron una serie de reacciones, mismas que a continuación se describen, las cuales se pueden clasificar en tres reacciones fundamentales:

1. Síntesis del cloruro de azelaoil, ver figura 4.1.

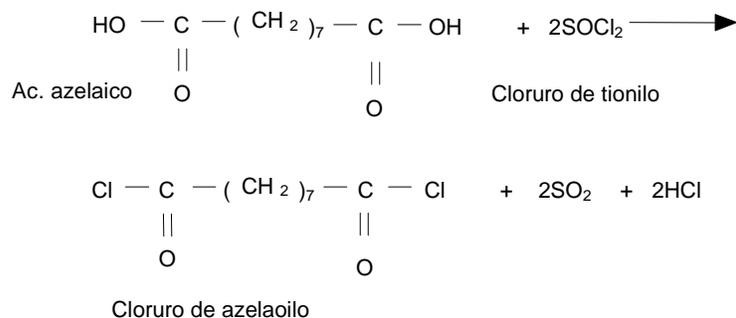


Figura 4.1. Síntesis del cloruro de azelaoil

2. Síntesis de los cinco monómeros, ver figura 4.2

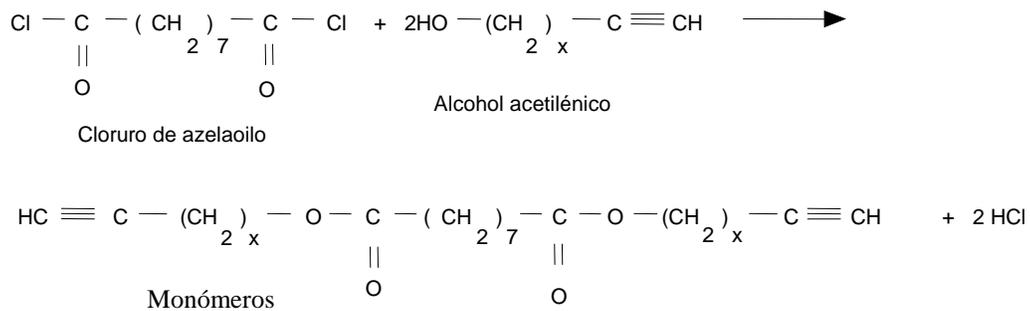


Figura 4.2. Síntesis de los cinco monómeros. Estos tienen entre sus cadenas grupos éster y grupos acetilénicos terminales. El símbolo X corresponde al número de carbonos que conforman la cadena (1, 2, 3, 4 y 9)

3. Síntesis de los cinco polímeros, ver figura 4.3

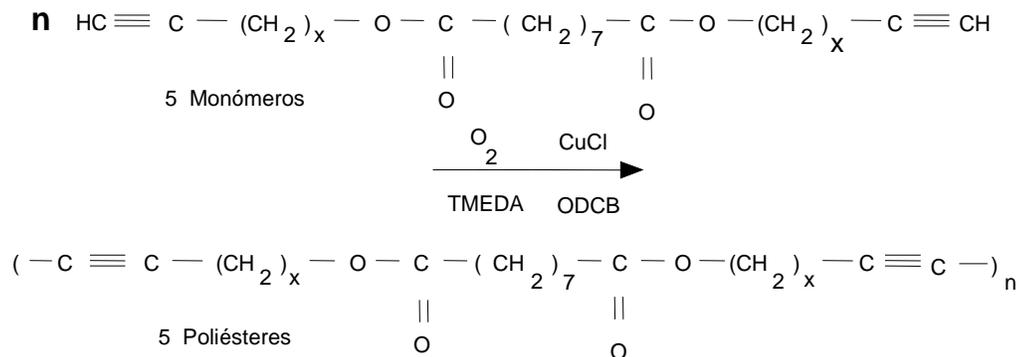
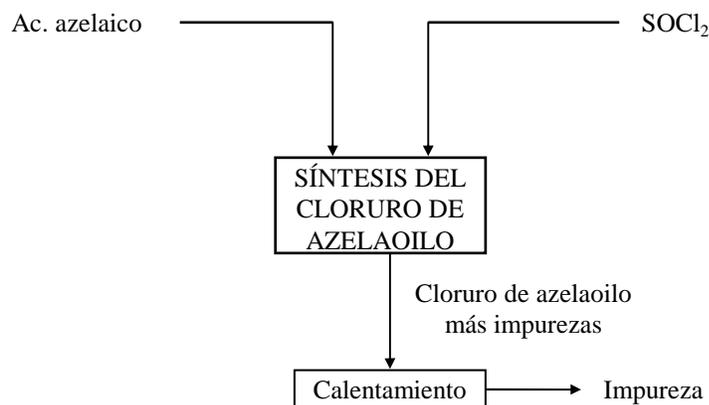


Figura 4.3. Síntesis de los cinco poliésteres poliacetilénicos; donde X = 1, 2, 3, 4 y 9.

La síntesis de los polímeros se puede representar mediante el siguiente diagrama de bloques:



continúa...

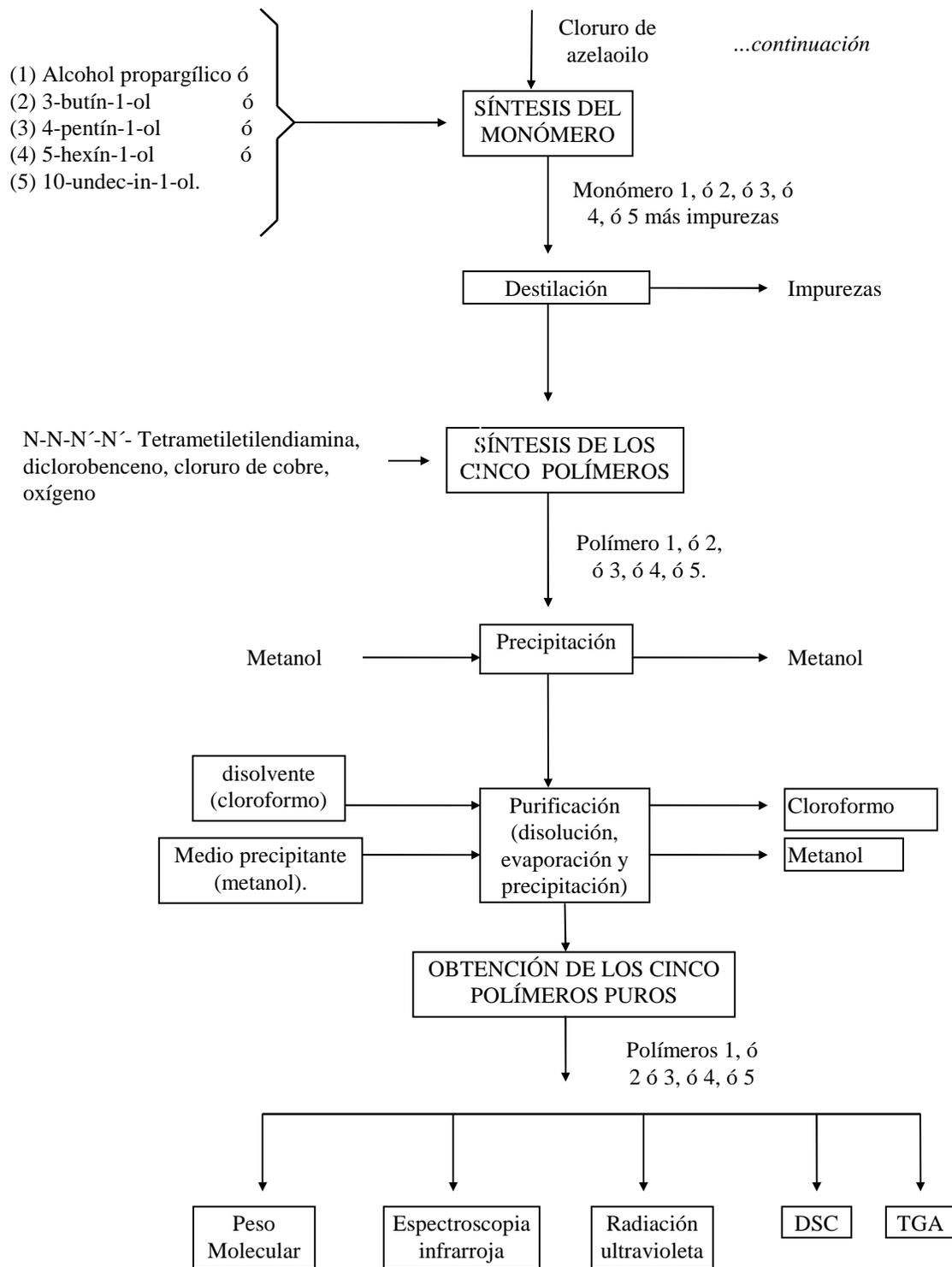


Fig. 4.4. Diagrama de bloques del proceso para la obtención de los cinco polímeros polidiacetilénicos

4.1. SÍNTESIS DEL CLORURO DE AZELAOILO.

Los haluros de acilo son derivados muy reactivos en los ácidos de bajo punto de ebullición, en

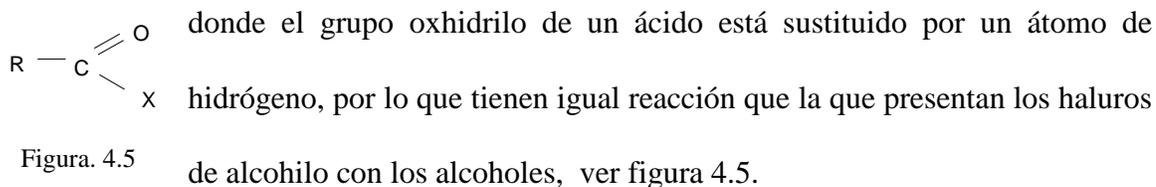


Figura. 4.5

La transformación en cloruros de acilo mediante cloruro de tionilo produce rendimientos de reacción del orden de 80-90 %. Los reactivos y reacción para la síntesis del cloruro de azelaioilo se muestra en la figura 4.6.

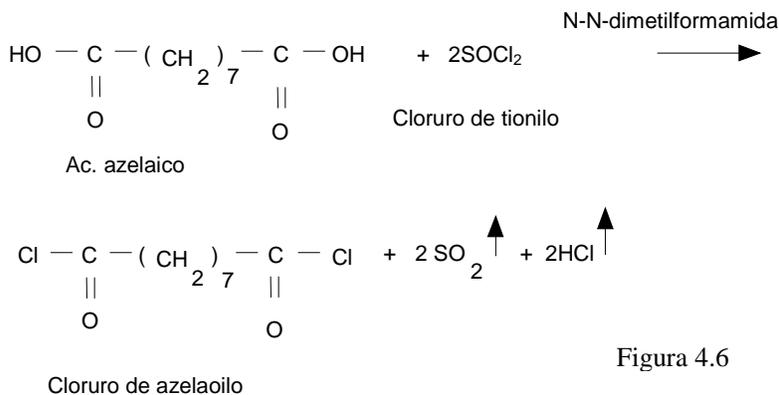


Figura 4.6

4.1.1. MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS.

4.1.1.1 Material y equipo

1. Matraz bola de 250 mL
2. Probeta graduada 100 mL
3. Pipeta graduada 10 mL
4. Vidrio de reloj
5. Cabeza de destilación
6. Kit de destilación

4.1.1.2. Reactivos

1. Cloruro de tionilo mL
2. N-N-dimetilformamida mL
3. Ácido azelaico mL
4. Nitrógeno líquido (para enfriamiento).

7. Agitador magnético
8. Manguera
9. Parrilla de agitación y calentamiento
10. Tapón de plástico
11. Soporte universal
12. Pinzas de tres dedos
13. Papel aluminio
14. Bomba de vacío
15. Trampa de vacío
16. Vaso de Waar

4.1.2. PROCEDIMIENTO.

Se coloca en una parrilla de calentamiento y agitación un matraz bola de 250 mL con 94 mL de ácido azelaico. El sistema debe encontrarse en agitación. Se adicionan 15 mL de N-N-dimetilformamida y se deja reaccionar. La reacción es exotérmica por lo que se debe tener precaución cuando se adicionen los reactivos. Este procedimiento se debe realizar bajo una campana de extracción, ya que la reacción desprende gases de cloruro de hidrógeno (HCl) y bióxido de azufre (SO₂), que son altamente tóxicos.

La mezcla de reacción, en su fase inicial es de color blanco tornándose después amarilla; esto indica la finalización de la reacción y la formación de cloruro de azelaílo. El tiempo de reacción fue de 24 horas y el cloruro de tionilo es el reactivo en exceso.

Los productos inorgánicos resultantes no pueden ser lavados con agua ya que los cloruros de ácido son sustancias altamente sensibles a la hidrólisis en estado líquido; dichas impurezas se pueden eliminar a través de la evaporación del cloruro de tionilo al vacío. Se coloca la mezcla en un matraz bola de 100 mL y a través de una cola de destilación, se le aplica vacío y calentamiento

(50 °C – 60 °C). Puesto que el cloruro de tionilo posee una temperatura de ebullición de 77 °C a 1 atmósfera, y debido a que las temperaturas de ebullición son diferentes, el cloruro de tionilo no reaccionante se separa por evaporación; quedando en el matraz el cloruro de azelaoilo con algunas impurezas. El procedimiento se efectuó en 3 horas. La mezcla resultante (cloruro de azelaoilo e impurezas) se destiló al vacío, manteniendo el flujo de calor constante, evitando su disipación enchaquetando el sistema con papel aluminio. La cabeza y cola del destilado se separan del cloruro de azelaoilo puro. La temperatura de destilación del cloruro de azelaoilo registrada fue de 105 °C. Como resultado de la destilación al vacío se observó un líquido transparente, el cual se guardó en un frasco ámbar limpio y seco.

4.1.3. COMENTARIOS.

Se puede sustituir el cloruro de tionilo (SOCl_2) por otros reactivos como el tricloruro de fósforo (PCl_3) o pentacloruro de fósforo (PCl_5); pero su utilización representaría mayor problema en la purificación del producto. Como subproductos de la utilización de tricloruro de fósforo se obtiene ácido fosforoso H_3PO_3 , el cual posee un punto de descomposición de (200 °C); si por otro lado se emplease el pentacloruro de fósforo en lugar del cloruro de tionilo, se propiciaría la formación del oxicluro de fósforo, cuyo punto de ebullición es de 107.2 °C. En ambos casos la separación del cloruro de azelaoilo por destilación se torna muy difícil, debido a que los puntos de ebullición entre el producto de interés e impurezas de la mezcla final de reacción se encuentran muy cercanos.

La utilización de SOCl_2 promueve la formación de cloruro de hidrógeno (HCl) y dióxido de azufre (SO_2) como subproductos, que salen solos de la reacción pues son gases, lo cual facilita la

separación por destilación al vacío del producto formado. El tiempo de reacción varía entre 6 y 68 horas, pero cuando concluye, se observa un cambio en la coloración de la mezcla reaccionante de blanco a amarillo.

Se debe cuidar la temperatura de la destilación al vacío, pues puede proyectarse material impuro al matraz receptor. La temperatura de ebullición al vacío del cloruro de azelaolo fue de 105 °C.

Se obtuvo el espectro infrarrojo del cloruro de azelaolo puro y se comparó con los reportados en la literatura, figura 5.1 y el anexo No. 1

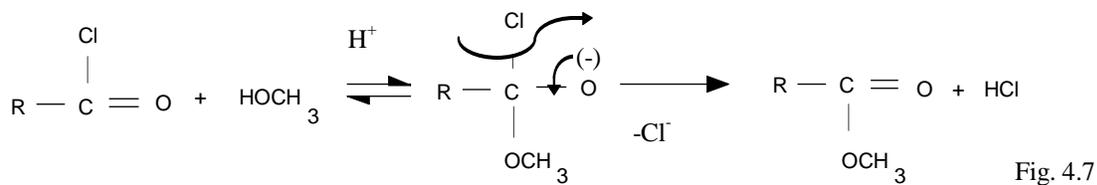
4.2. SÍNTESIS DEL MONÓMERO.

Se sintetizaron 5 monómeros (1). Azelato de di(propin-2-ilo); (2). Azelato de di(butin-3-ilo); (3). Azelato de di(pentin-4-ilo). (4). Azelato de di(hexin-5-ilo); (5). Azelato de di(undecin-10-ilo), a partir de la reacción de un cloruro de ácido (cloruro de azelaolo), con cinco alcoholes distintos (a). Alcohol propargílico; (b). 3-butín-1-ol; (c). 4-pentin-1-ol; (d). 5-hexin-1-ol y (e). 10-undecin-1-ol respectivamente, con el fin de obtener los cinco monómeros antes mencionados.

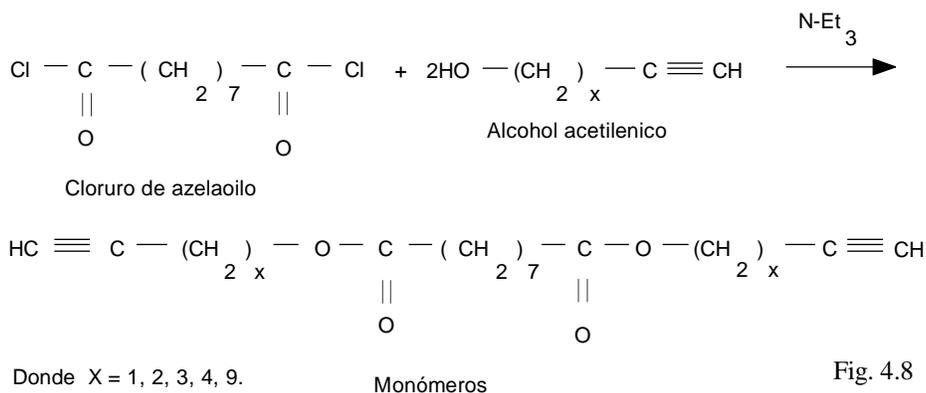
A la reacción de un compuesto orgánico con un alcohol se le conoce como esterificación o *alcoholisis* y es muy útil para la síntesis de ésteres impedidos o ésteres fenólicos.

En las reacciones en donde el halógeno se sustituye por un alcoxilo, los *cloruros de ácido* son más reactivos que los cloruros de alcohilo y hasta más que los ioduros de alcohilo. Esto se debe a que el átomo de cloro se haya unido a un grupo carbonilo no saturado, confiriéndole una capacidad de adición específica que no posee el doble enlace etilénico. En la síntesis se desarrollan tres sustituciones antes de obtener el éster deseado, ver figura 4.7. Las tres

sustituciones se verifican por la formación de un producto intermedio del que se elimina ácido clorhídrico.



De esta forma el átomo de halógeno se puede sustituir, como consecuencia de hallarse unido a un grupo funcional susceptible a participar en reacciones de adición. En la figura 4.8 se muestra la reacción llevada a cabo en la síntesis de los cinco monómeros del presente trabajo.



4.2.1. MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS.

4.2.1.1. Material y Equipo.

1. Agitador magnético
2. Parrilla de agitación y calentamiento
3. Soporte universal
4. Pinzas de 3 dedos
5. Rotavapor
6. Matraz bola de 100 mL
7. Probetas graduadas 10 mL

4.2.1.2. Reactivos.

1. Cloruro de azelaoylo
2. Alcohol acetilénico
 - 2.1 Alcohol propargílico.
 - 2.2 3-Butín-1-ol.
 - 2.3 4-pentin-1-ol.
 - 2.4 5-hexin-1-ol.
 - 2.5 10-Undecin-1-ol.

8. Probeta graduada 50 mL

9. Pipeta graduada 10 mL

10. Micropipetas.

4.2.2. PROCEDIMIENTO.

4.2.2.1. Azelato de di(propin-3-ilo). En un matraz bola de 100 mL (matraz 1) se mezclan 10 mL de diclorometano (DCM) con 9 mL de cloruro de azelaoilo; el sistema se pone en agitación y se tapa.

En un matraz bola de 100 mL (matraz 2), se colocan 30mL de diclorometano (DCM), se agregan 7 mL de alcohol propargílico y lentamente se adicionan 14 mL de trietilamina. Es importante cuidar la forma en que se adicionan los reactivos ya que de ello depende que la reacción llegue a buen término. Utilizando una micropipeta se adiciona el contenido del matraz 2 al matraz 1, de forma lenta y cuidadosa ya que este tipo de reacciones son altamente exotérmicas. De la reacción se desprenden gases de HCl, por lo que se recomienda se realice el proceso bajo una campana de extracción.

El sistema se deja reaccionando con agitación durante una hora. Al finalizar la reacción queda una pasta blanca muy espesa, donde la agitación proporcionada al sistema ya no tiene efecto debido a la alta viscosidad del sistema.

En un rotavapor se evapora el alcohol residual de la mezcla durante una hora; luego se extrae el monómero utilizando 50 mL de benceno, realizando una filtración con papel filtro Wattman del No. 1; separando así las sales insolubles (producto del HCl y el N-Et₃), del producto soluble (monómero).

De la mezcla de benceno-monómero, se evapora el primero utilizando un rotavapor a una temperatura de 50 y 60 °C, obteniéndose el azelato de di(propin-3-ilo) con la menor cantidad de

benceno posible. Para obtener mayor pureza se destila el monómero a alto vacío. La temperatura de ebullición registrada del azelato de di(propin-3-ilo) fue de 128 °C. Se obtuvieron 8.889 gr de un líquido incoloro, el cual se guardó en un frasco color ámbar completamente seco.

El rendimiento de la reacción fue de 75%. Se realizó la prueba de espectroscopia al infrarrojo al monómero y los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 5.2.

4.2.2.2. Azelato de di (butin-3-ilo). El monómero se preparó de igual forma que el anterior. Se utilizaron 8 mL de 3-butin-1-ol, empleándose las mismas cantidades de los reactivos restantes. El tiempo de reacción fue de tres horas, obteniéndose una coloración rosada muy tenue. Con un rotavapor a 65 °C se evaporó el alcohol no reaccionante y el diclorometano. Se purificó el monómero por destilación al vacío, obteniéndose 7.609 gramos de un líquido incoloro aceitoso. Se guardó en un frasco ámbar seco. Se etiquetó como monómero 2.

La temperatura de destilación al vacío del monómero azelato de di(butin-3-ilo) fue de 160 °C. El rendimiento de la reacción fue del 59 %. Las pruebas de espectroscopia de infrarrojo se pueden observar en la figura 5.8.

4.2.2.3. Azelato de di (pentin-4-ilo). La preparación es la misma que la descrita anteriormente. El alcohol utilizado fue 4-pentin-1-ol (10 mL). Las cantidades utilizadas de los demás reactivos son las mismas que las empleadas en el punto 4.2.2.1. El tiempo de reacción fue de dos horas y treinta minutos aproximadamente. Se obtuvo una pasta de color amarillo claro. En un rotavapor se evapora el alcohol y diclorometano no reaccionante, quedando una pasta muy espesa. Se extrae el monómero (soluto) a través de la utilización de un solvente (benceno). Posteriormente se filtra la solución separando así las sales que se formaron en la reacción, las cuales son insolubles en benceno. Se evapora el benceno en un rotavapor, a fin de obtener al monómero con la menor cantidad de impurezas posible. Se purifica el azelato de di(pentin-4-ilo)

a través de una destilación al vacío, obteniéndose 8.886 gramos de un líquido incoloro aceitoso, el cual se guardó en un frasco ámbar seco. Se etiqueto como monómero 3.

La temperatura de destilación del monómero azelato de di(pentin-4-ilo) fue de 175°C. El rendimiento de la reacción fue de 62.449%. Se le realizó la prueba de espectroscopia de infrarrojo y los resultados obtenidos se observan en la figura 5.14.

4.2.2.4. Azelato de di (hexin-5-ilo). El monómero se preparó de igual forma que la descrita en el punto 4.2.2.1. Se emplearon 12 mL de 5-hexin-1-ol. Las cantidades utilizadas de reactivos restantes fueron las mismas que en la síntesis de los monómeros anteriores. El tiempo de reacción fue de 2 horas, obteniéndose una pasta espesa de color blanco. El DCM y 5-hexin-1-ol no reaccionante se separaron del monómero por evaporación en un rotavapor a 50 °C. Las sales formadas del subproducto HCl y la trietilamina (N-Et₃) se separan del monómero con benceno, realizando una filtración. Del filtrado queda la mezcla benceno-monómero, evaporando al primero en un rotavapor a 60 °C.

La mezcla monómero-residuo de benceno no pudo ser destilada, debido al punto de ebullición tan alto del monómero (mayor de 175 °C al vacío), por lo que se realizó lo siguiente: en un matraz bola de 10 mL se colocó la mezcla de monómero-residuos de benceno y se le aplicó vacío, se calentó el matraz durante 40 minutos con una pistola de calentamiento/enfriamiento evaporando la mayor cantidad de benceno posible. Se obtuvo un líquido transparente semiamarillento (monómero e impurezas); se guardó el líquido en un vaso de precipitados, tapado con papel aluminio a fin de no permitir el paso de luz. Se dejó el sistema en una campana de extracción durante un mes, obteniéndose un monómero semicristalino de color blanco, cuyos cristales funden al contacto de la mano, en un líquido viscoso semitransparente. La temperatura ambiente a la que se encontró el monómero cristalino era menor a los 9 °C. Se guardó en un frasco ámbar y

se etiquetó como monómero 4. Se obtuvieron 12.6 gramos de monómero, con un rendimiento de la reacción de 81.4 %.

Al monómero se le realizó la prueba de espectroscopia al infrarrojo, los resultados se muestran en la figura 5.21.

4.2.2.5. Azelato de di (undecin-10-ilo). El alcohol utilizado para la síntesis de éste monómero fue 10-undecin-1-ol al 97% (21 mL). Las cantidades de los reactivos utilizadas para la síntesis del monómero fueron las mismas que las descritas en el punto 4.2.2.1. El tiempo de reacción fue de 2 horas. Al finalizar la reacción se obtuvo una pasta blanca de constitución semejante a la presentada en la reacción anterior. De la mezcla final se evaporó con rotavapor al DCM y 10-undecin-1-ol no reaccionante; quedando en las paredes del matraz el monómero y las sales de clorhidrato de trietilamina. Se extrajo el monómero con benceno, seguido de una filtración. Se evapora la mayor cantidad de benceno con un rotavapor (60-70 °C). Se le aplica vacío al sistema y se calienta con una pistola de calentamiento/enfriamiento, según se explicó en la purificación del azelato de di(hexin-5-ilo). Como resultado se obtuvo un líquido amarillento-transparente.

Durante un mes se dejó el monómero en un vaso de precipitados tapado con papel aluminio, presentándose la cristalización del monómero. Se guardaron en un frasco ambar, etiquetado como monómero 5 . Se pesaron 18.56 gramos de azelato de di (undecin-10-ilo).

El rendimiento de la reacción fue de 71%. Al monómero se le realizó la prueba de espectroscopia de infrarrojo, **ver figura 5. 27, página 128.**

4.3 PREPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

La síntesis de los cinco poliésteres poliacetilénicos: (1) Poli(azelato de hexa-2,4-diinileno); (2) Poli(azelato de octa-3,5-diinileno); (3) Poli(azelato de deca-4,6-diinileno); (4) Poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno); (5) Poli(azelato de docosa-10,12-diinileno), se realizó a partir del poliacoplamiento oxidativo de los monómeros : (a) Azelato de di (propin-2-ilo); (b) Azelato de di (butín-3-ilo); (c) Azelato de di (pentín-4-ilo), (d) Azelato de di (hexin-5-ilo); (e) Azelato de di (undecin-10-ilo) respectivamente.

La química de los poliacetilenos conjugados se ha desarrollado enormemente en los últimos tiempos. Dos de los métodos más importantes en la síntesis por acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales fueron desarrollados por: (1) Glasser y (2) Eglinton y Galbraith (1956). Ambos métodos pueden ser empleados en la síntesis de poliacetilenos simétricos (Capítulo II).

4.3.1. SÍNTESIS POR ACOPLAMIENTO OXIDATIVO.

4.3.1.1. Método Neyra-Ogawa. El método utilizado en la síntesis de los cinco polímeros del presente trabajo fue desarrollado por Ricardo Neyra, Serguei Fomine y Takeshi Ogawa (1). La reacción desarrollada en la síntesis de los cinco poliésteres acetilénicos es el resultado de diversas pruebas realizadas en trabajos anteriores a este, dentro del laboratorio de polímeros. La reacción se puede expresar de la siguiente forma:

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 6. Pipetas graduadas2 mL | 5. Monómeros: |
| 7. Pro pipeta | 5.1. Azelato de di(propin-2-ilo); |
| 8. Parrilla de agitación y calentamiento | 5.2. Azelato de di(butin-3-ilo); |
| 9. Micro pipetas | 5.3. Azelato de di(pentin-4-ilo); |
| 10. Caja de Petry | 5.4. Azelato de di(hexin-5-ilo); |
| 11. Manguera | 5.5. Azelato de di(undecin-10-ilo). |
| 12. Soporte universal | |
| 13. Pinzas de tres dedos | |
| 14. Balanza analítica. | |

4.3.4. PROCEDIMIENTO.

4.3.4.1. Síntesis del poli(azelato de hexa-2,4-diinileno). En una parrilla de agitación y calentamiento se coloca un baño maría con glicerina y se mantiene la temperatura entre 70-80 °C. Se pesan 2 g de azelato de di(propin-2-ilo), el cual, es un líquido aceitoso y se coloca en un matraz bola de 25 mL; se añaden 10 mL de DCB previamente destilado. El sistema se coloca dentro del baño maría, logrando la solubilización del monómero en el DCB. El sistema debe encontrarse con agitación continua con el fin de asegurar la homogeneidad de la reacción. Se agregan 0.075 g de CuCl puro, seguidos de 1.4 mL (8 gotas) de N-N-N'-N'-tetrametiletilendiamina. Esta operación debe ser rápida. A través de una micro pipeta se suministra oxígeno a la reacción; 2 a 4 burbujas de oxígeno por segundo. Se recomienda agregar los reactivos en el orden mencionado, ya que se ha observado que modificar su orden altera los resultados esperados.

El sistema presentó inicialmente una coloración verdosa, la cuál se fue intensificando conforme el tiempo y la viscosidad aumentaban, por lo cual se agregan 5 mL de ODCB y se deja reaccionando. Cuando la viscosidad no cambia la reacción ha terminado. El tiempo de reacción

fue de 49 minutos. Se obtiene una solución verde oscura, altamente viscosa. Se precipita con 25 mL de metanol acidulado al 15% (2 a 3 mL de ácido clorhídrico). La acidulación tiene como propósito quitar las sales de cobre inmersas en el polímero. De la precipitación se forma una plasta amorfa muy viscosa que se adhiere con facilidad a las paredes del matraz; se deja el sistema en agitación durante 10 minutos y luego reposando durante una hora. Al final de esta operación queda un sólido de color verde claro. El sólido se filtra al vacío y se lava con metanol.

El polímero se purifica para quitarle las trazas de sales de cobre que aún le quedan, las cuales hacen darle al material la coloración verdosa. Se disuelve el polímero en 20 mL de cloroformo y se filtra. Como las sales de cobre no solubilizan en cloroformo se retienen en el papel filtro. De la solución resultante se evapora al cloroformo con un rotavapor, hasta que queda una especie de caramelo. Se precipita en metanol acidulado en agitación continua, se filtra y seca al vacío. Este proceso de purificación se realizó varias veces.

Como resultado se obtuvo un sólido en forma de polvo de color blanco-verdoso (la coloración verdosa es sumamente tenue); de tal forma se obtuvieron 1.883 g de poli(azelato de hexa-2,4-diinileno). El rendimiento de la reacción fue del 85%. El polímero se guardó en un frasco color ámbar y se etiquetó como polímero 1. Al polímero puro se le realizaron las pruebas de IR, UV, rayos-x, peso molecular, DSC y TGA.

4.3.4.2. Síntesis del poli(azelato de octa-3, 5-diinileno). El procedimiento utilizado es el descrito en el punto 4.3.4.1. Se emplearon 3 g de azelato de di(butín-3-ilo); las cantidades de CuCl, DCB y TMDA fueron de 0.11 gramos, 10 mililitros y 1.6 mililitros respectivamente. El tiempo de reacción fue de 55 minutos. El resultado de la reacción fue una pasta muy viscosa de color verde oscuro. La solución se precipitó y purificó de la misma forma que para el polímero

anterior. Se obtuvo un polvo fino de color blanco-azulado sumamente tenue, el cual se guardó en un frasco ámbar y se etiquetó como polímero 2.

Se obtuvieron 2.897 gramos de polímero, dando un rendimiento de reacción del 97%. Al polímero puro se le realizaron las pruebas de IR, UV, rayos-X, peso molecular, DSC y TGA.

4.3.4.3. Síntesis del poli(azelato de deca-4,6-diinileno). El procedimiento utilizado es el descrito en el punto 4.3.4.1. Se emplearon 2 g de azelato de di(pentín-4-ilo); la cantidades de CuCl, DCB y TMDA fueron de 0.06 gramos, 10 mililitros y 1 mililitros respectivamente. El tiempo de reacción fue de 55 minutos. El resultado de la reacción fue una pasta muy viscosa de color verde oscuro. La solución se precipitó y purificó de la misma forma que para el poli(azelato de hexa-2,4-diinileno). Se obtuvieron 1.983 gramos de un polvo fino de color blanco-verdoso sumamente tenue, el cual se guardó en un frasco ámbar y se etiquetó como polímero 3. El rendimiento de la reacción fue del 87%. Al polímero puro se le realizaron las pruebas de IR, UV, rayos-X, peso molecular, DSC y TGA.

4.3.4.4. Síntesis del poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno). El procedimiento utilizado fue el mismo del inciso 4.3.4.1. Se emplearon 2 g de azelato de di(hexín-5-ilo); con 0.057 gramos de CuCl, 10 mililitros de DCB y 0.9 mililitros de TMDA. El tiempo de reacción fue de 49 minutos. Se obtuvo una solución viscosa de color verde obscuro. Dicha solución se precipitó y purificó. Al final se obtuvieron 1.986 gramos de polímero en forma de polvo blanco-verdoso sumamente tenue, el cual se guardó en un frasco ámbar y se etiquetó como polímero 4. El rendimiento de la reacción fue del 89%. Al polímero puro se le realizaron las pruebas de IR, UV, rayos-X, peso molecular, DSC y TGA.

4.3.4.5. Síntesis del poli(azealato de docosa-10,12-diinileno). El procedimiento fue el explicado en el inciso 4.3.4.1. Se emplearon 2 g de azelato de di(undecin-10-ilo), 0.04 g de

CuCl, 0.7 mililitros de TMDA y 10 mililitros de DCB. El tiempo de reacción fue de 55 minutos. Se obtuvo una solución viscosa verde-oscuro, precipitándola y purificándola de la misma forma que para el poli(azelato de hexa-2,4-diinileno). Se obtuvieron 2.011 gramos del polímero en forma de polvo blanco-verdoso, el cual se guardó en un frasco ámbar y se etiquetó como polímero 5. El rendimiento de la reacción fue del 89%. Al polímero puro se le realizaron las pruebas de IR, UV, rayos-X, peso molecular, DSC y TGA.

RESULTADOS

**¡Dichoso el que puede conocer el porque de las cosas!
Virgilio**

El presente capítulo muestra los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a los cinco poliésteres polidiacetilénicos sintetizados en el laboratorio. Asimismo, se realizará una breve descripción de los equipos que se emplearon para tal efecto.

ESPECTROS EN INFRARROJO. Los espectros en infrarrojo se tomaron con un ESPECTRÓMETRO NICOLET 510P FT-IR, a partir de las películas de los polímeros. El estudio de los espectros en infrarrojo proporciona la identificación de los grupos funcionales característicos. Las películas se prepararon de la siguiente manera: el polímero se disuelve en cloroformo (CHCl_3); la solución se esparce sobre la superficie de una placa de vidrio, dejando que el solvente evapore, en un sistema cerrado a temperatura ambiente (puede utilizarse una caja Petri), la película se calienta hasta fundir, a fin de uniformizar la superficie enfriándola poco a poco. Las películas así tratadas fueron semitransparentes, excepto la película del polímero de poli(azelato de hexa-2,4-diinileno) que fue opaca y flexible.

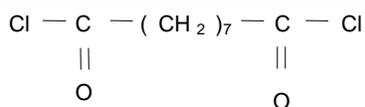
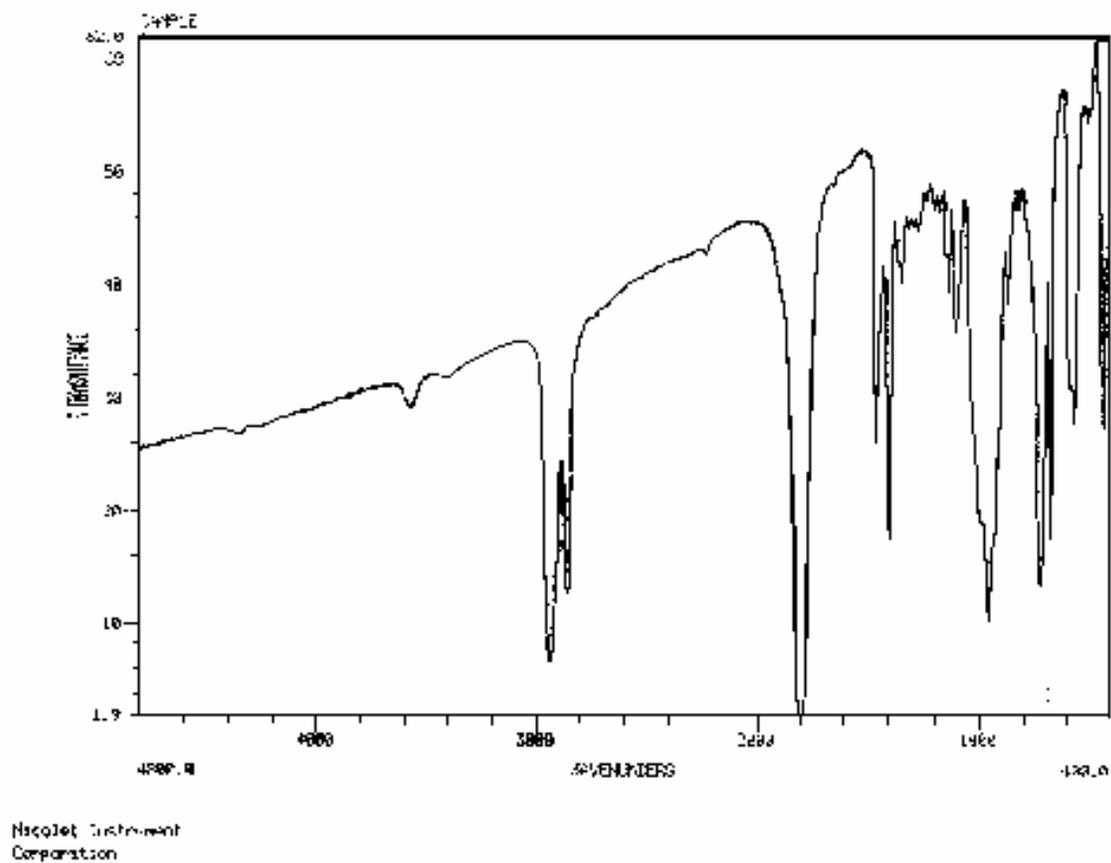
PELÍCULAS IRRADIADAS CON U.V. Las películas se irradiaron con U.V. utilizando una LÁMPARA DE MERCURIO a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las películas utilizadas para observar la polimerización topoquímica se prepararon de la misma manera que para las películas de IR, pero el polímero se colocó en medio de dos placas de cuarzo en forma de sandwich. El estudio de las películas irradiadas con U.V. proporciona la capacidad de reticulación del polímero.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. La difracción de rayos-X se realizó con un DIFRACTÓMETRO SIEMENS D-500 CON RADIACIONES DE CUKA DE 1.540 Å a partir del polímero puro en polvo. Además se tomó la difracción en forma de película de los 3 primeros polímeros poli(azelato de hexa-2,4-diinileno), poli(azelato de octa-3,5-diinileno), poli(azelato de deca-4,6-diinileno). La difracción de los polímeros restantes no se tomaron debido a que los datos de cristalinidad obtenidos a partir de las películas del polímeros fueron más bajos que los datos obtenidos de los polímeros en polvo.

PESO MOLECULAR. Para este estudio se utilizó la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). Para la determinación de pesos moleculares promedio (\bar{M}_n), se utilizó un CROMATÓGRAFO 502 WATERS ASSOCIATES ALC/GPC-501, con un estándar de polietileno y tetrahidrofurano (THF) como solvente.

DSC Y TGA. Para el estudio de el análisis térmico de los polímeros (DSC y TGA) se utilizó un INSTRUMENTO DUPONT 2100, bajo un ambiente de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5°/min.

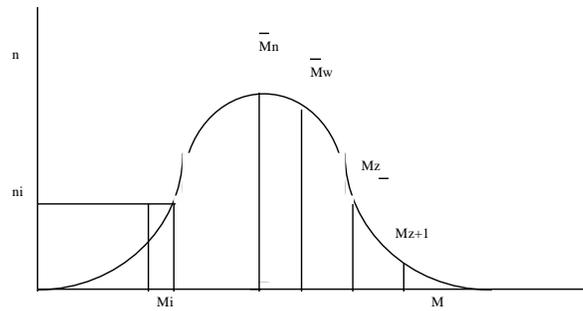
FIG. 5.1. ESPECTRO DE IR DEL CLORURO DE AZELAOILO.



Cloruro de azelaolio

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alcano):	2940
C = O (éster):	1800
C - Cl :	972

PESO MOLECULAR. Se observan a continuación los resultados de los pesos moleculares promedio para los polímeros sintetizados. La caracterización se realizó a través del método de cromatografía de permeación en gel (GPC).



Polímero No.	1	2	3	4	5
Peso Molecular Promedio (\bar{M}_w)	7899	10949	10272	7797	5108
Peso Molecular Numérico (\bar{M}_n)	3459	4345	4976	3671	2702
Índice de Polidispersidad (\bar{M}_w / \bar{M}_n)	2.309	2.52	2.52	2.124	1.89
Peso Molecular Z (\bar{M}_z)	19390	23697	23280	14928	11219
Peso Molecular Z+1 (\bar{M}_{z+1})	34088	36671	36877	21886	18802
Viscosidad Promedio ($\bar{\mu}$)	7987	10948	10272	7796	5107

Donde:

Polímero 1: Poli(azelato de hexa-2,4-diinileno).

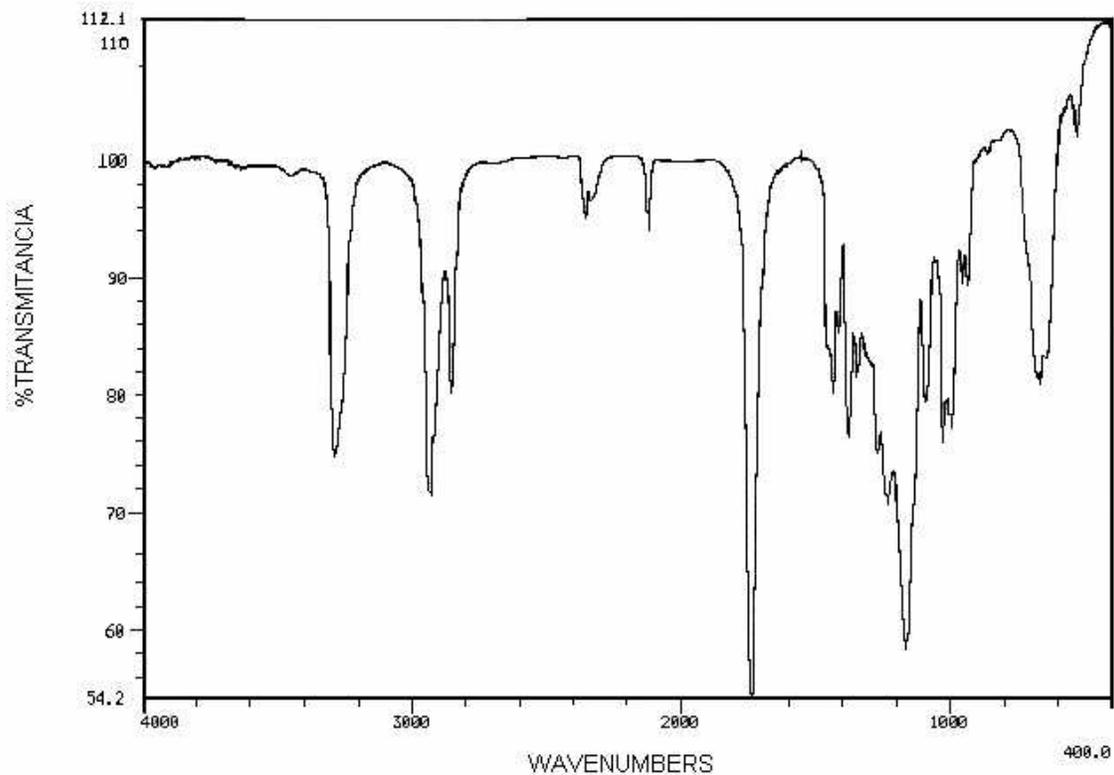
Polímero 2: Poli(azelato de octa-3,5-diinileno).

Polímero 3: Poli(azelato de deca-4,6-diinileno).

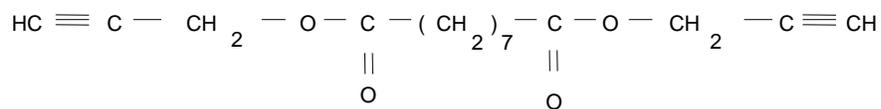
Polímero 4: Poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno).

Polímero 5: Poli(azelato de decosa-10,12-diinileno).

FIG. 5.2. ESPECTROS IR DEL MONÓMERO1 AZELATO DE DI (POPIL-2-ILO).



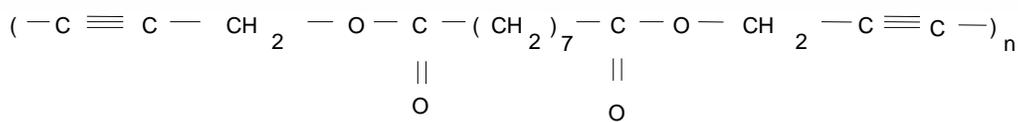
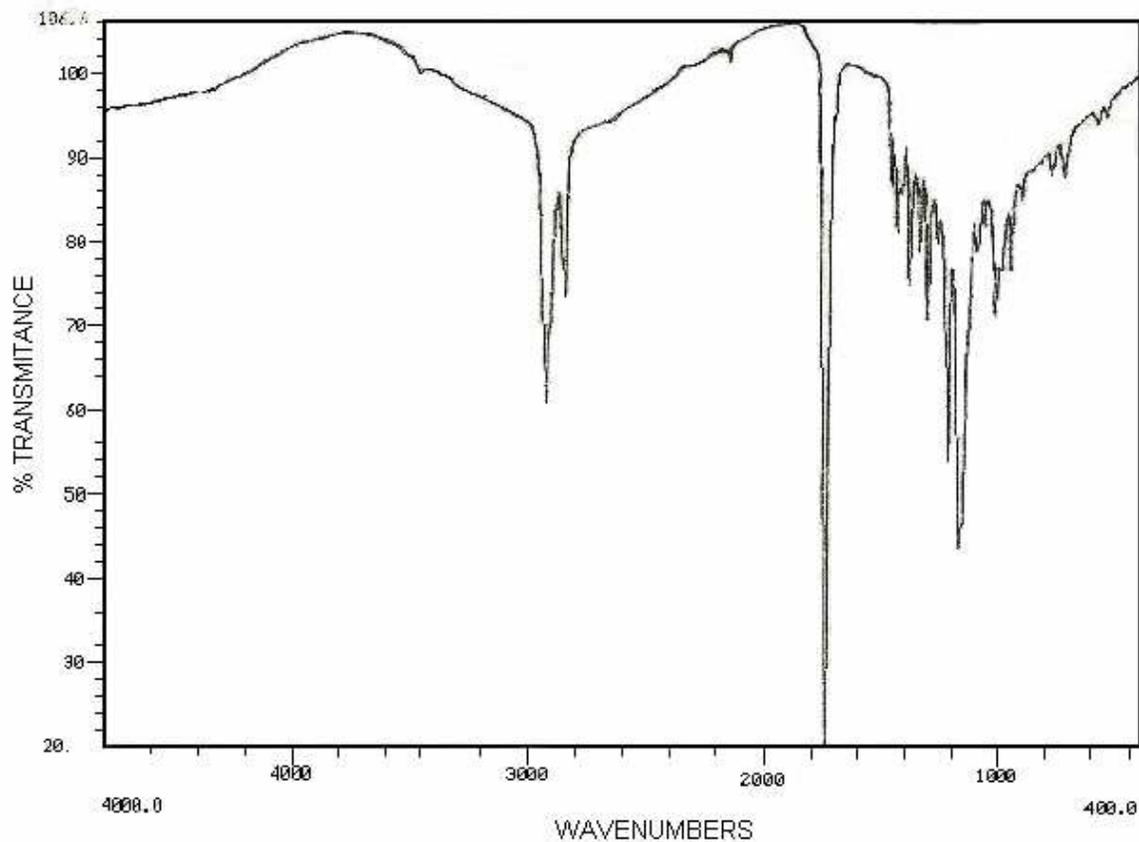
NICOLET INSTRUMENT CORPORATION



Monómero. Azelato de di (propil-2-ilo)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	3292.91
C - H (sp ³):	2937.96
C≡C (terminal):	2129.68
C = O (éster)	1736.16
C - O (éster)	1163.22

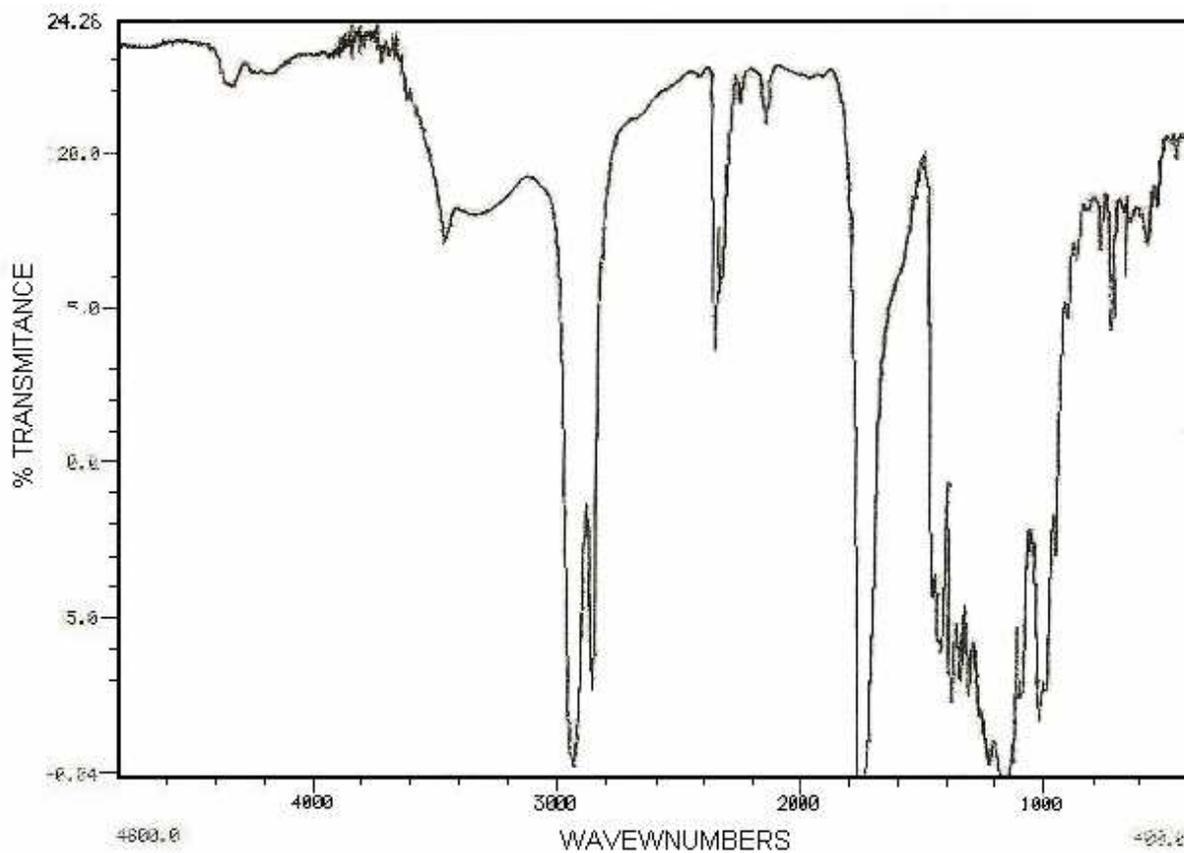
FIG. 5.3. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO 1. POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO).



Polímero. Poli(azelato de hexa-2,4-diinileno)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2920
C≡C (terminal):	2130
C = O (éster)	1740
C - O (éster)	1180

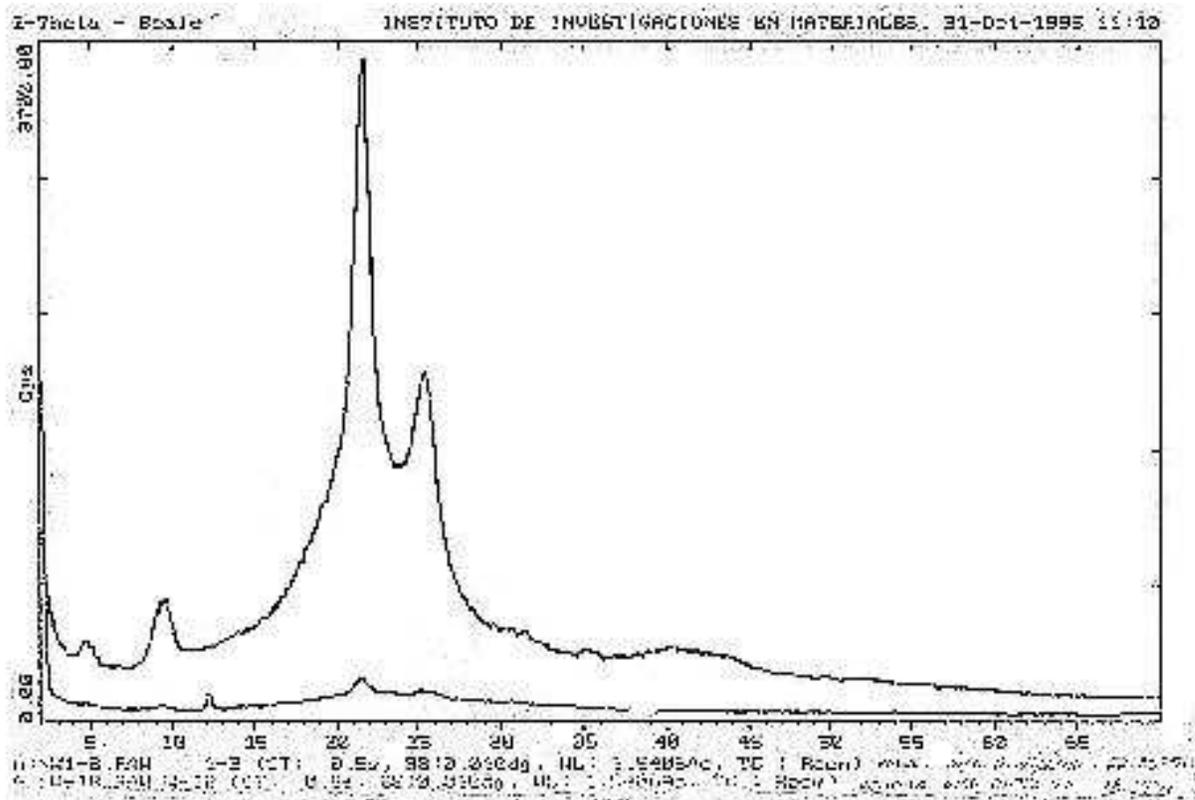
FIG.5.4. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO 1, IRRADIADO CON LUZ U.V.
POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO).



Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2920
C≡C:	2170, 2300
C = O (éster)	1740
C - O (éster)	1170

NOTA: la banda ubicada en los 2350 cm⁻¹ corresponde a la banda del gas carbónico.

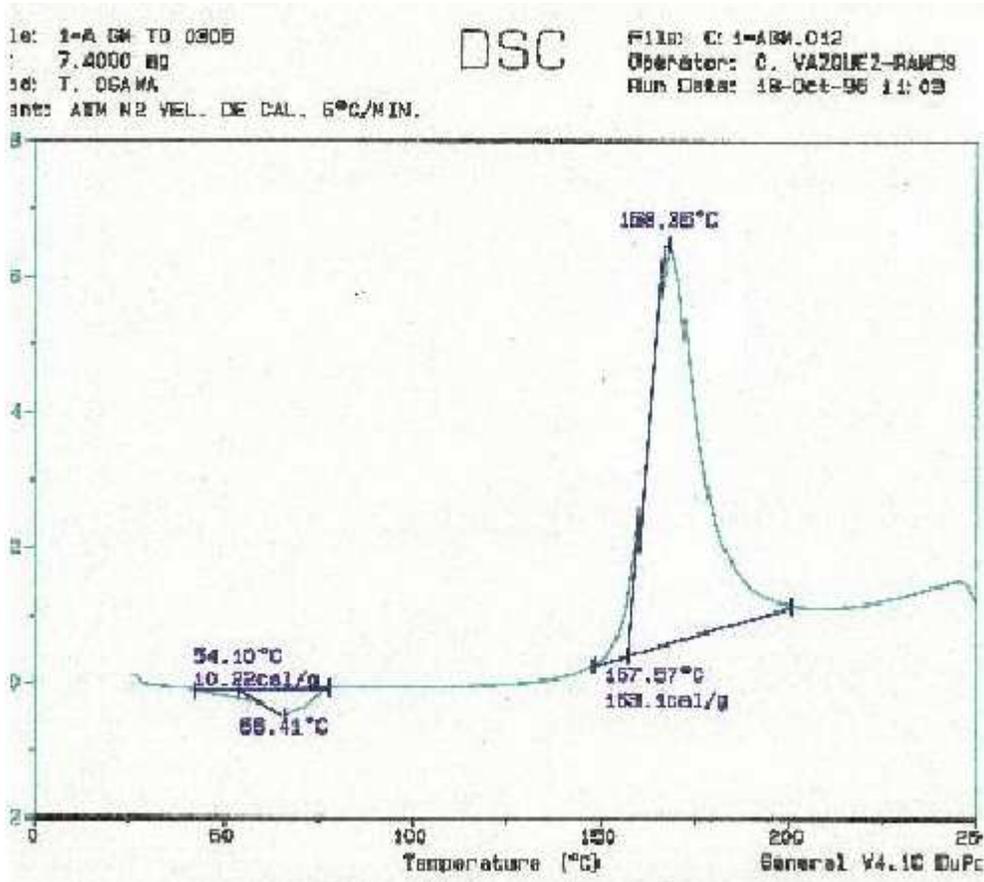
FIG. 5.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. A continuación se muestran los resultados obtenidos en las curvas de cristalinidad por difracción de rayos-X, del polímero 1. Estas curvas representan la comparación del área cristalina dentro de una película de polímero contra la curva obtenida del polímero en polvo.



CRISTALINO O AMORFO	Pol.1. en película.	Pol.1. en polvo.
(1). Área cristalina + Amorfa	1776.86	20275.30
(2). Área cristalina	326	4634.41
(3). Por ciento de área cristalina	18.34 %	22.857 %
(4). Por ciento de área amorfa	81.66 %	77.147 %

La cristalinidad del polímero en película es menor que la que se observa en el polvo. Entre la película y el polvo hay un 10.96 % de cristalinidad de diferencia.

FIG. 5.6. CURVAS DE DSC DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO). El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La cantidad de muestra estudiada fue de 7.400 mg.



En la gráfica se observa que el punto de fusión de este polímero es de 66.41 °C. También se puede observar que la polimerización del polímero se llevó a cabo a los 168.36 °C.

FIG. 5.7. CURVAS DE TGA DEL POLI(AZELATO DE HEXA-2,4-DIINILENO) El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La cantidad de la muestra estudiada fue de 4.2230 mg.

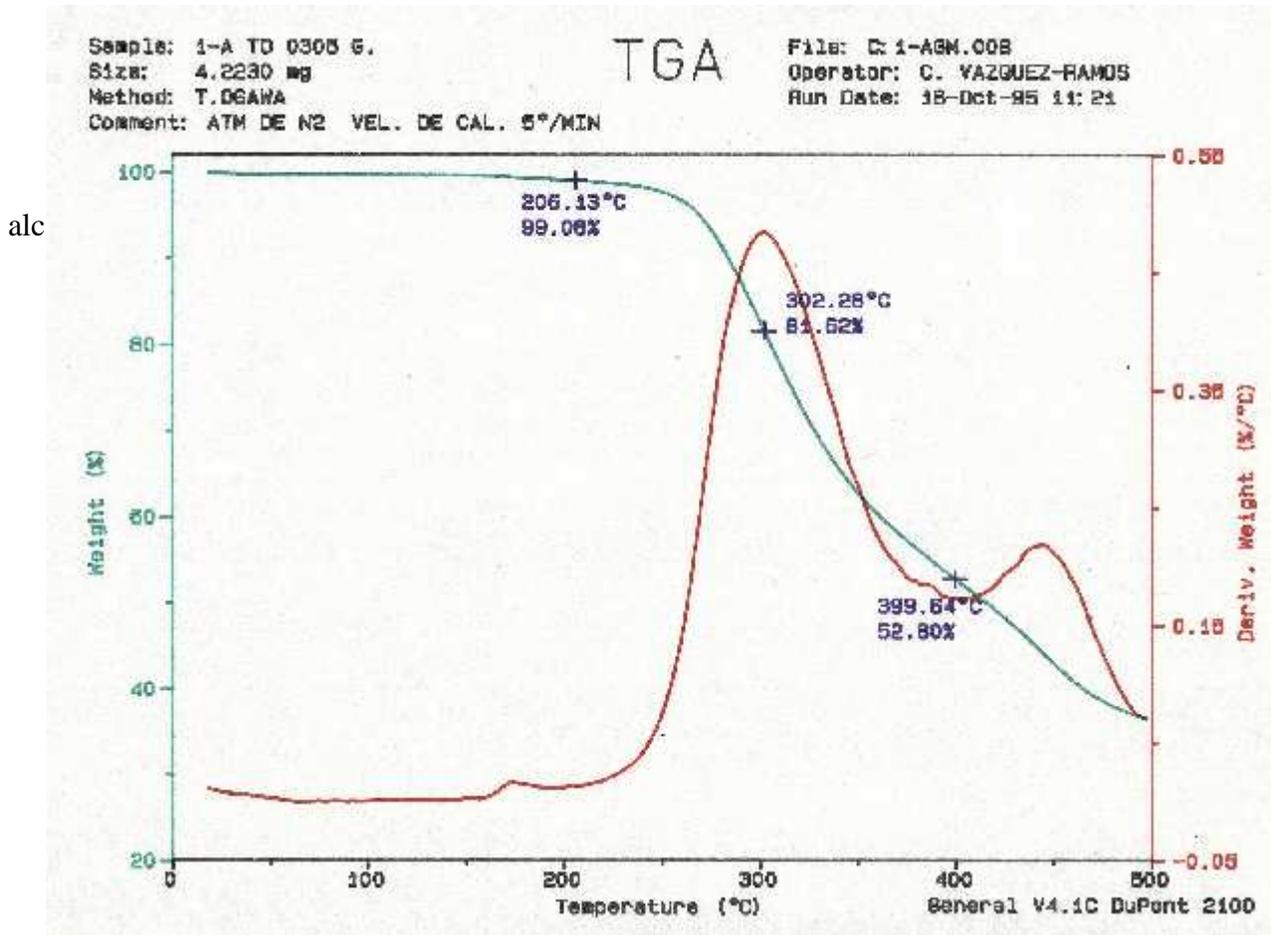
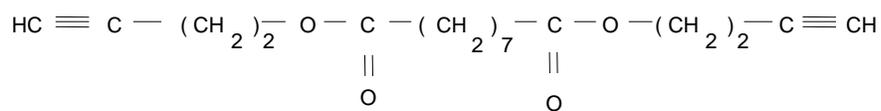
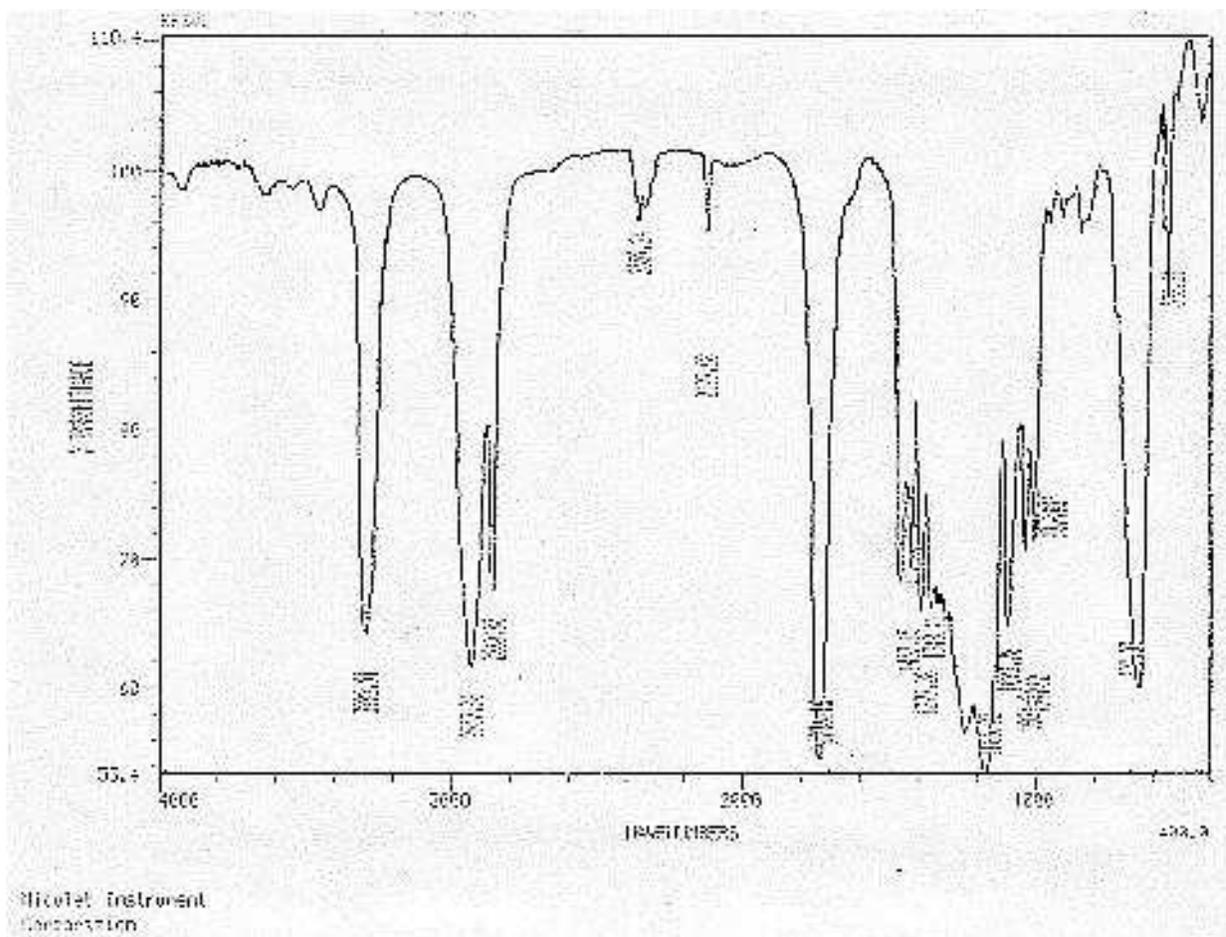


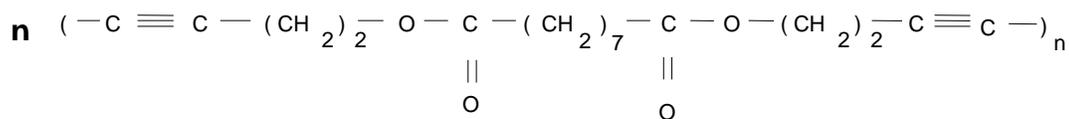
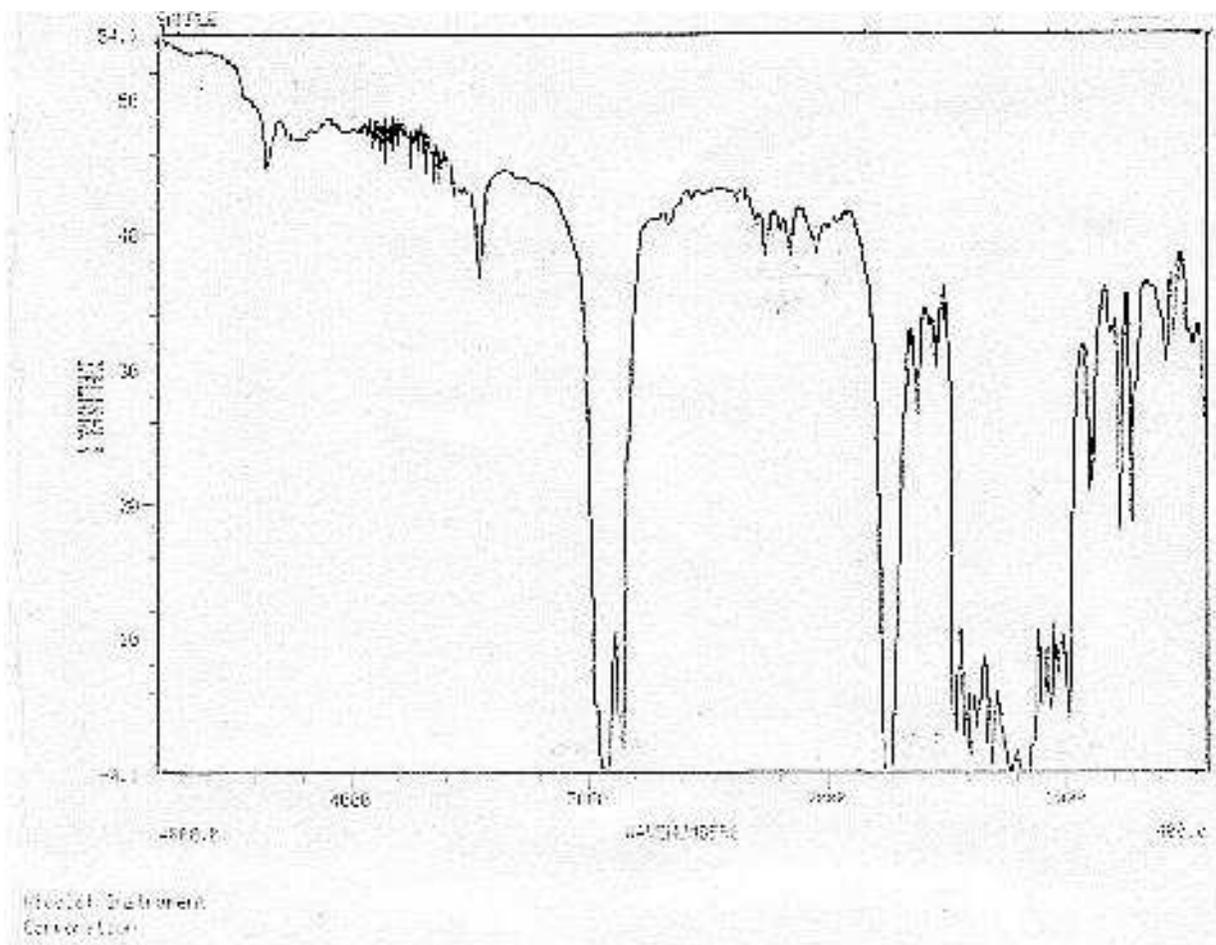
FIG. 5.8. ESPECTRO IR DEL MONÓMERO 2 AZELATO DE DI(BUTÍN-3-ILO).



Monómero 2. Azelato de di (butín-3-ilo)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	3292.91
C - H (sp ³):	2937.96
C≡C (terminal):	1736.68
C = O (éster)	1163.22
C - O (éster)	2129.68

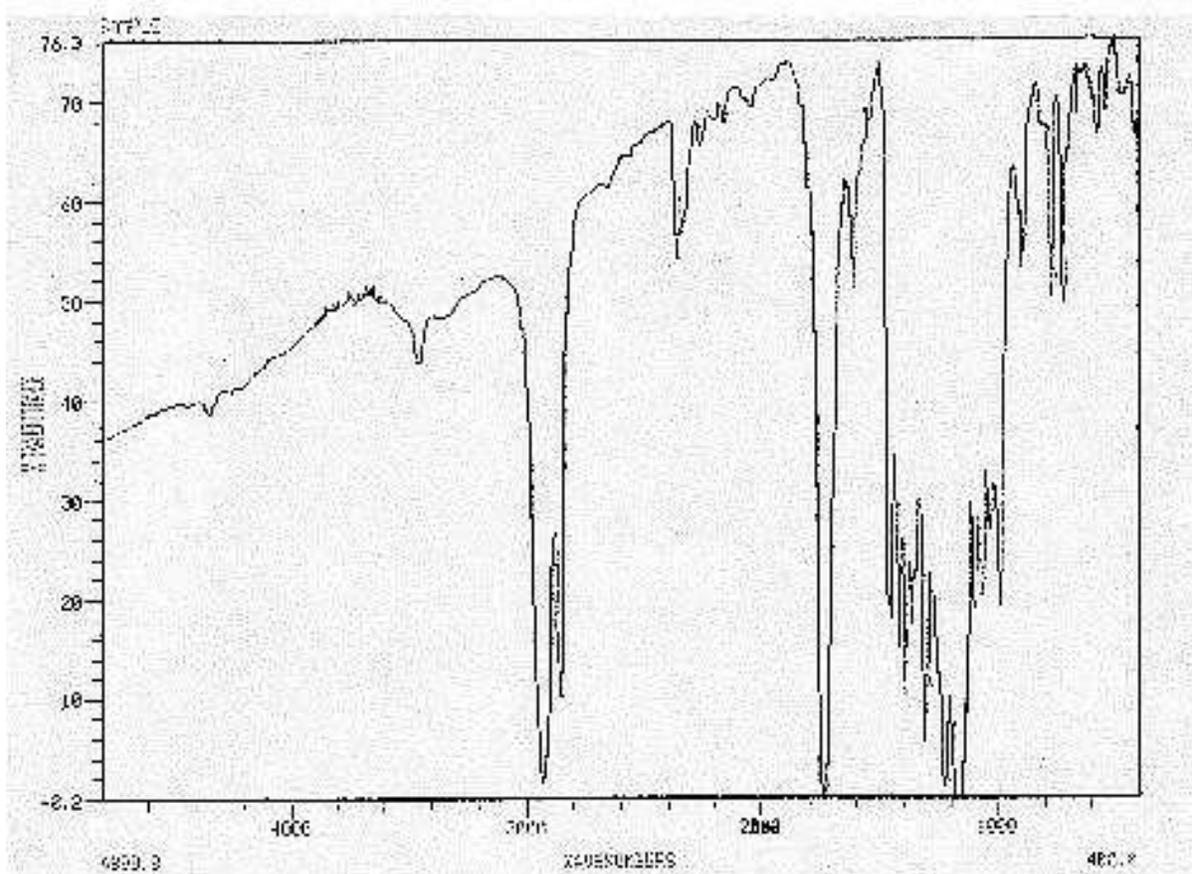
FIG. 5.9. ESPECTROS IR DEL POLÍMERO 2. POLI(AZELATO DE OCTA-3,5-DIINILENO).



Polímero2. Poli(azelato de octa-3,5-diinileno)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	- - -
C - H (sp ³):	2940
C≡C :	2040, 2150, 2250
C = O (éster)	1740
C - O (éster)	1170

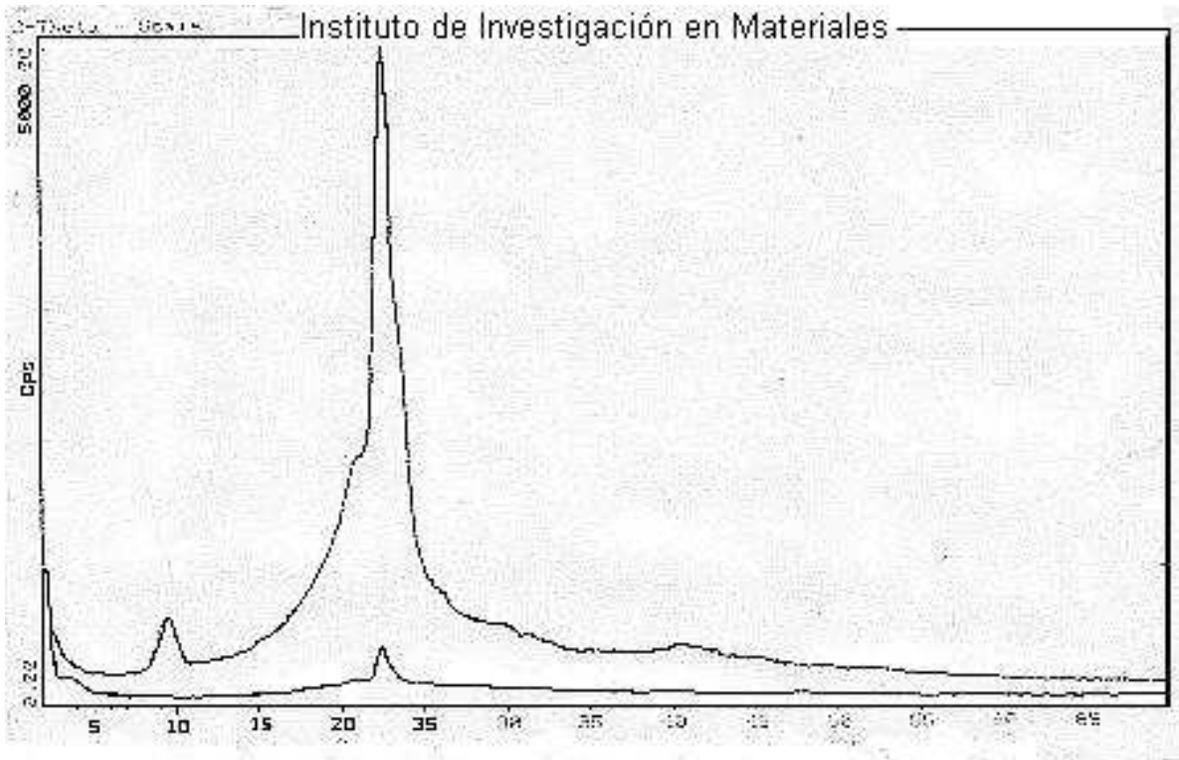
FIG.5.10. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO 2, IRRADIADO CON LUZ U.V.
POLI(AZELATO DE OCTA-3,5-DIINILENO).



Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2930
C≡C (terminal):	2040, 2150, 2250
C = O (éster)	1740
C - O (éster)	1170

NOTA: la banda ubicada en los 2340 cm⁻¹ corresponde a la banda del gas carbónico

FIG. 5.11. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (POL-2). A continuación se muestran los resultados obtenidos en las curvas de cristalinidad por difracción de rayos-X. Se puede observar la comparación entre las curvas obtenidas a través de la caracterización de la película y el polvo. Los resultados para ambas pruebas se presentan a continuación.

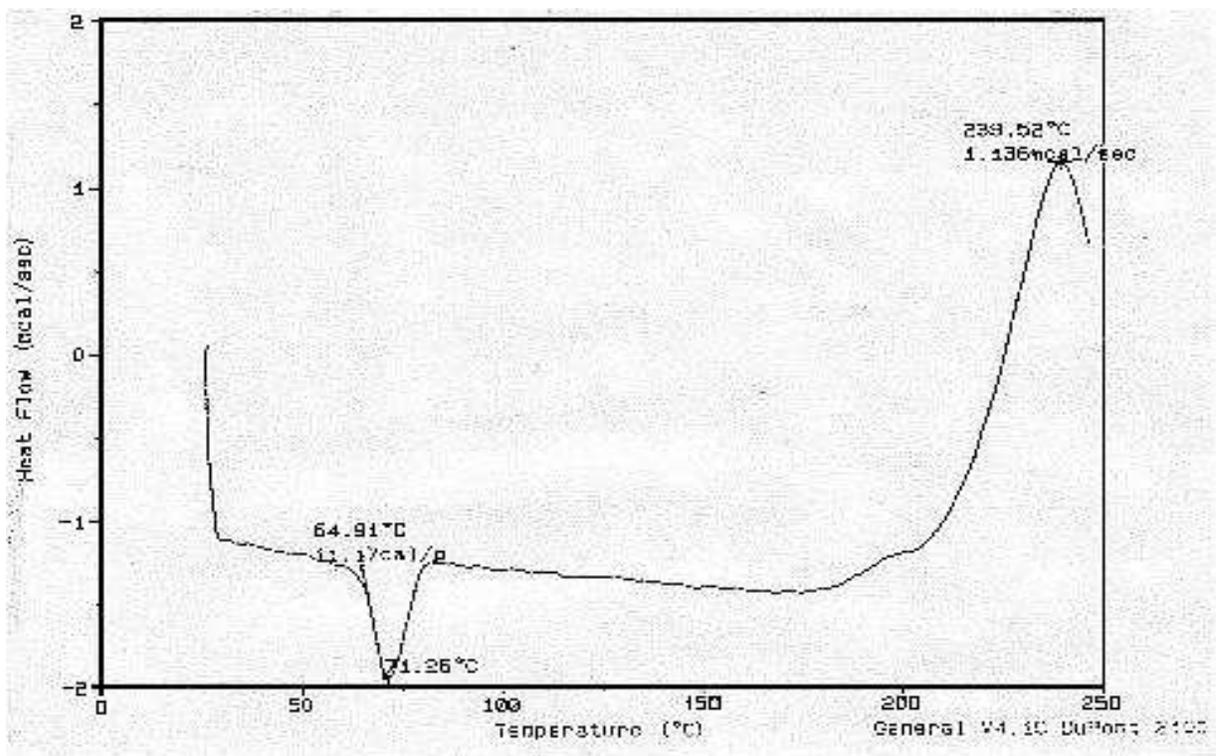


CRISTALINO O AMORFO	Pol.2. en película.	Pol.2. en polvo.
(1). Área cristalina + Amorfa.	2123.68	23115.78
(2). Área cristalina.	440.59	6518.92
(3). Por ciento de área cristalina	20.74 %	28.2 %
(4). Por ciento de área amorfa.	79.26 %	71.8 %

La cristalinidad del polímero en película es menor que la que se observa en el polvo. Entre la película y el polvo hay un 7.46 % de cristalinidad de diferencia.

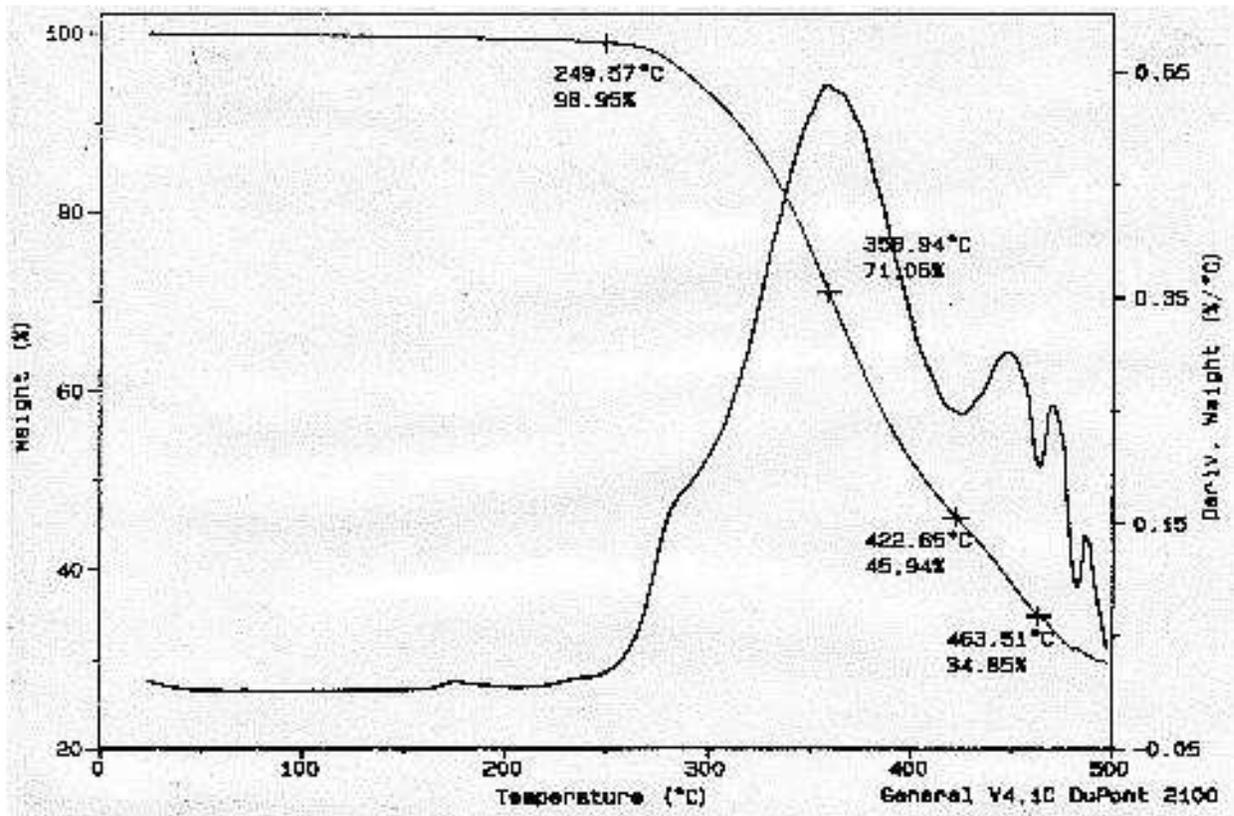
FIG. 5.12. CURVAS DE DSC (POL-2) DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5-DIINILENO).

El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La cantidad de muestra estudiada fue de 6.9 mg.



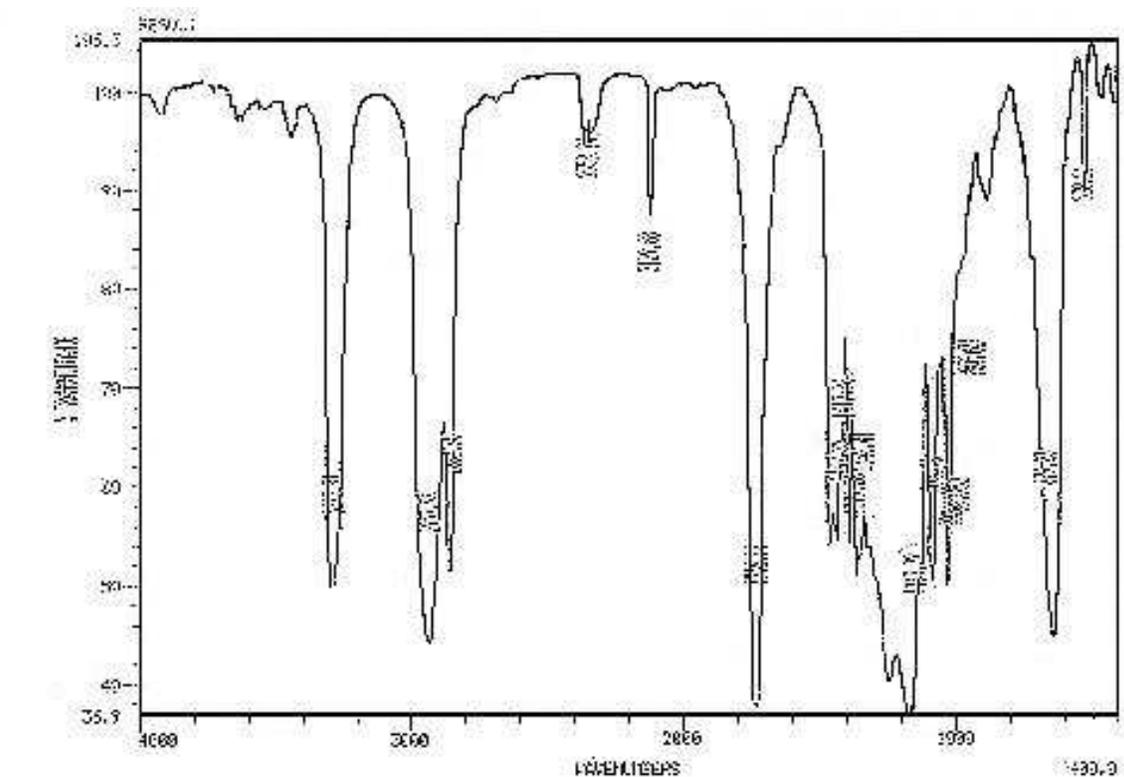
En la gráfica se observa que el punto de fusión de este polímero es de 71.26 °C. Asimismo se observa que la polimerización del material se realizó a los 239.52 °C.

FIG. 5.13. CURVAS DE TGA DEL POLI(AZELATO DE OCTA-3,5-DIINILENO) El análisis se realizó en una atmósfera de Nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La cantidad de la muestra estudiada fue de 8.4510 mg.

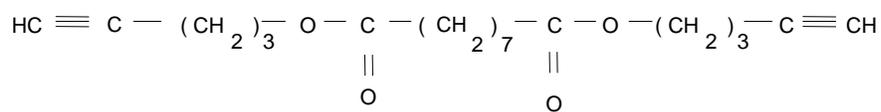


Se puede observar que la caída de peso de la muestra inició a los 249°C con un 98.95% de material, alcanzando los 34.51% a una temperatura de 463.51°C.

FIG. 5.14. ESPECTROS IR DEL MONÓMERO 3. AZELATO DE DI (PENTÍN-4-ILO).



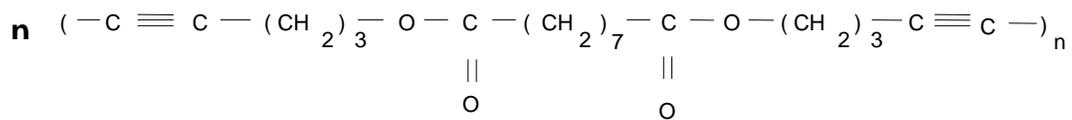
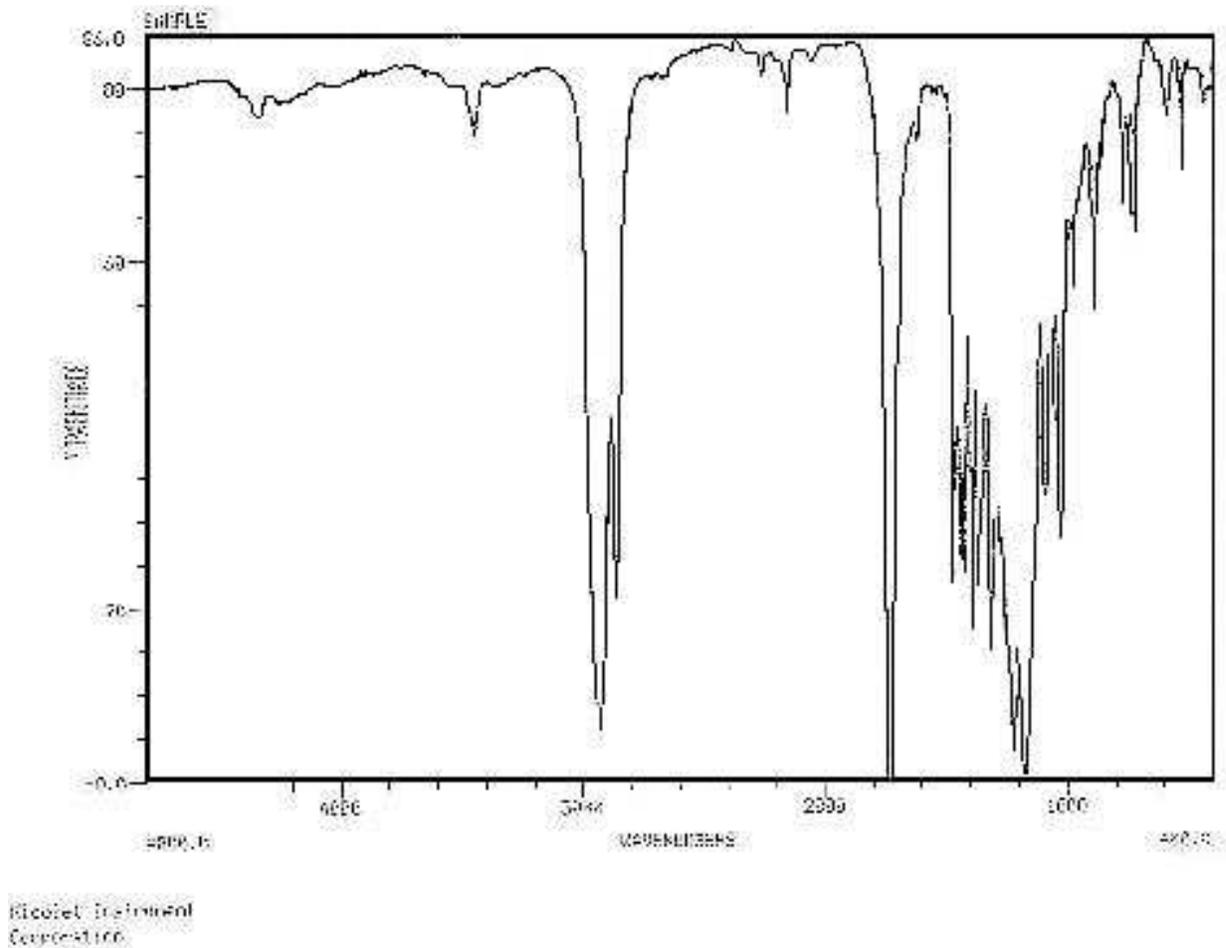
Nicolet Instrument
Corporation



Monómero 3. Azelato de di (pentín-4-ilo)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	3292.91
C - H (sp ³):	2937.96
C≡C (terminal):	2129.68
C = O (éster)	1746.16
C - O (éster)	1163.22

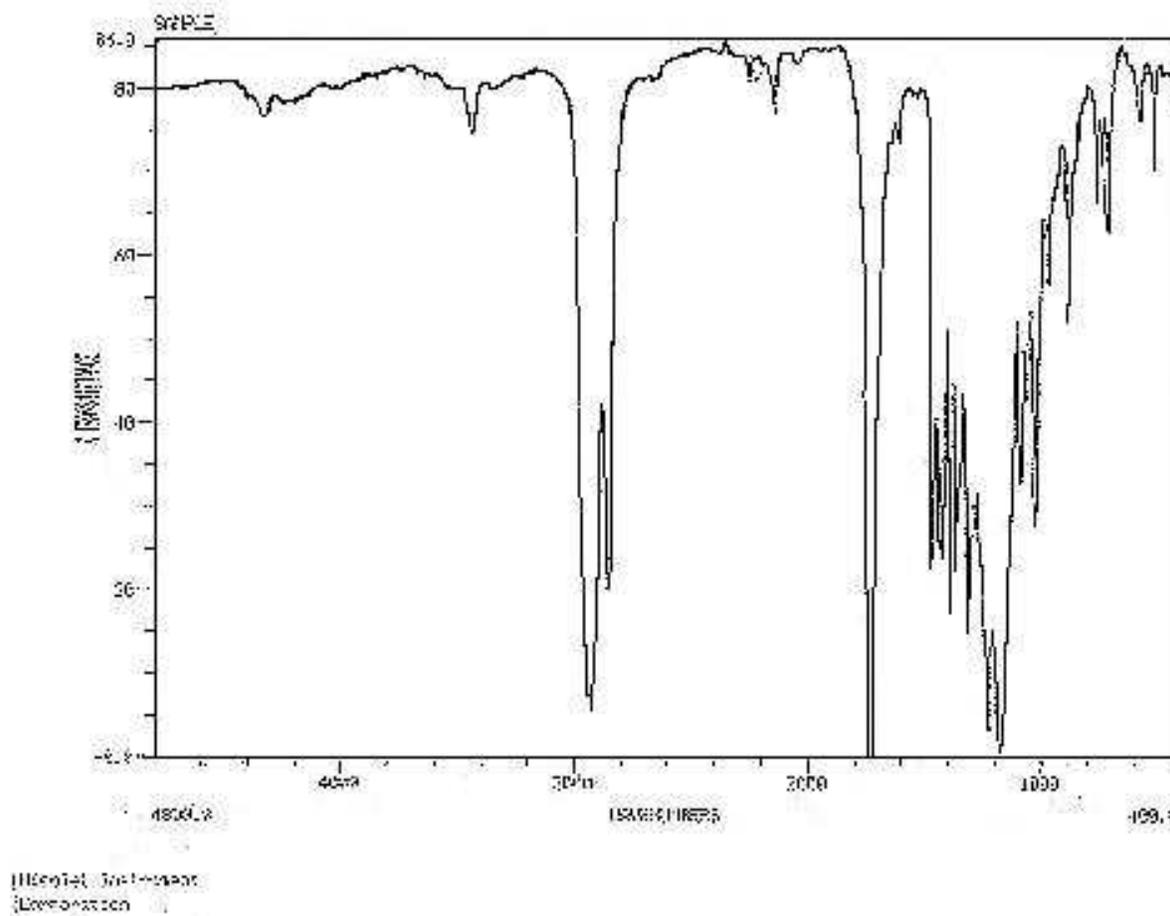
FIG. 5.15. ESPECTROS IR DEL POLÍMERO 3. POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO).



Polímero 3. Poli(azelato de deca-4,6-diinileno)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	- - -
C - H (sp ³):	2920
C≡C:	2040, 2140, 2250
C = O (éster)	1750
C - O (éster)	1170

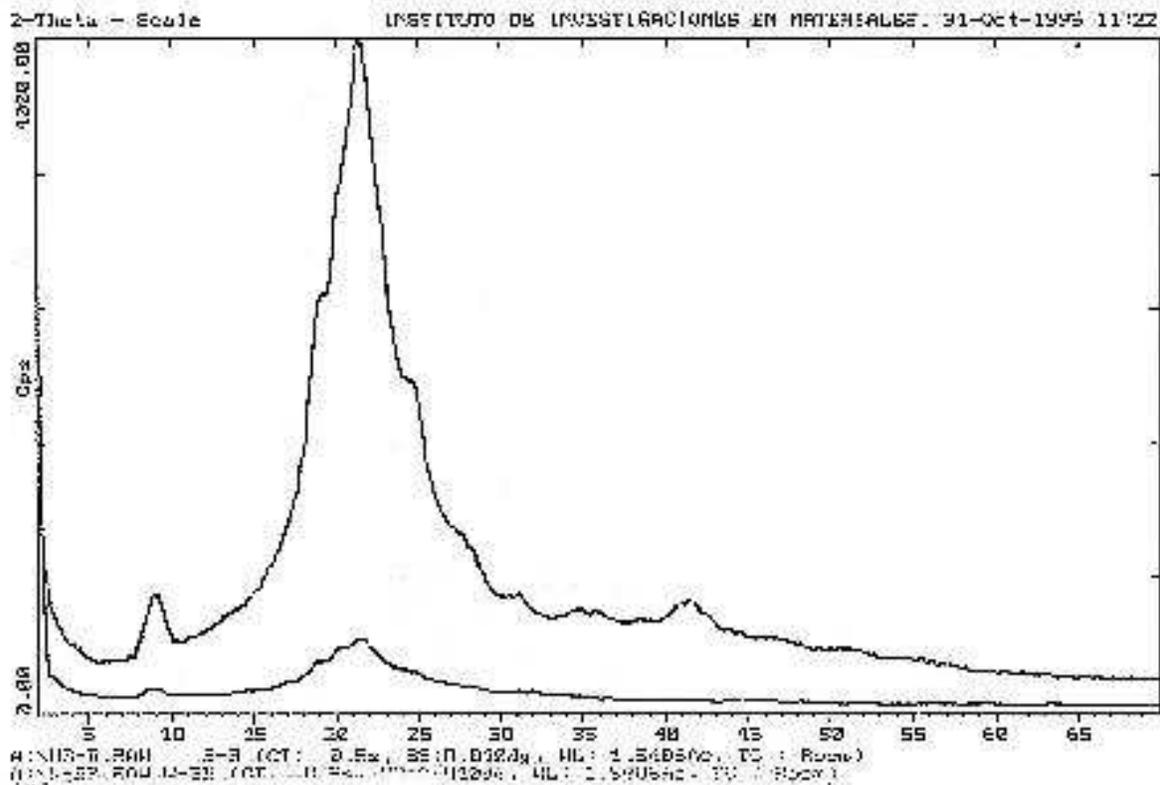
FIG.5.16. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO 3, IRRADIADO CON LUZ U.V.
POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO).



Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³) :	2920
C ≡ C :	2060, 2140, 2240, 2260
C = O (éster)	1750
C - O (éster)	1170

NOTA: la banda ubicada en los 2330 cm⁻¹ corresponde a la banda del gas carbónico.

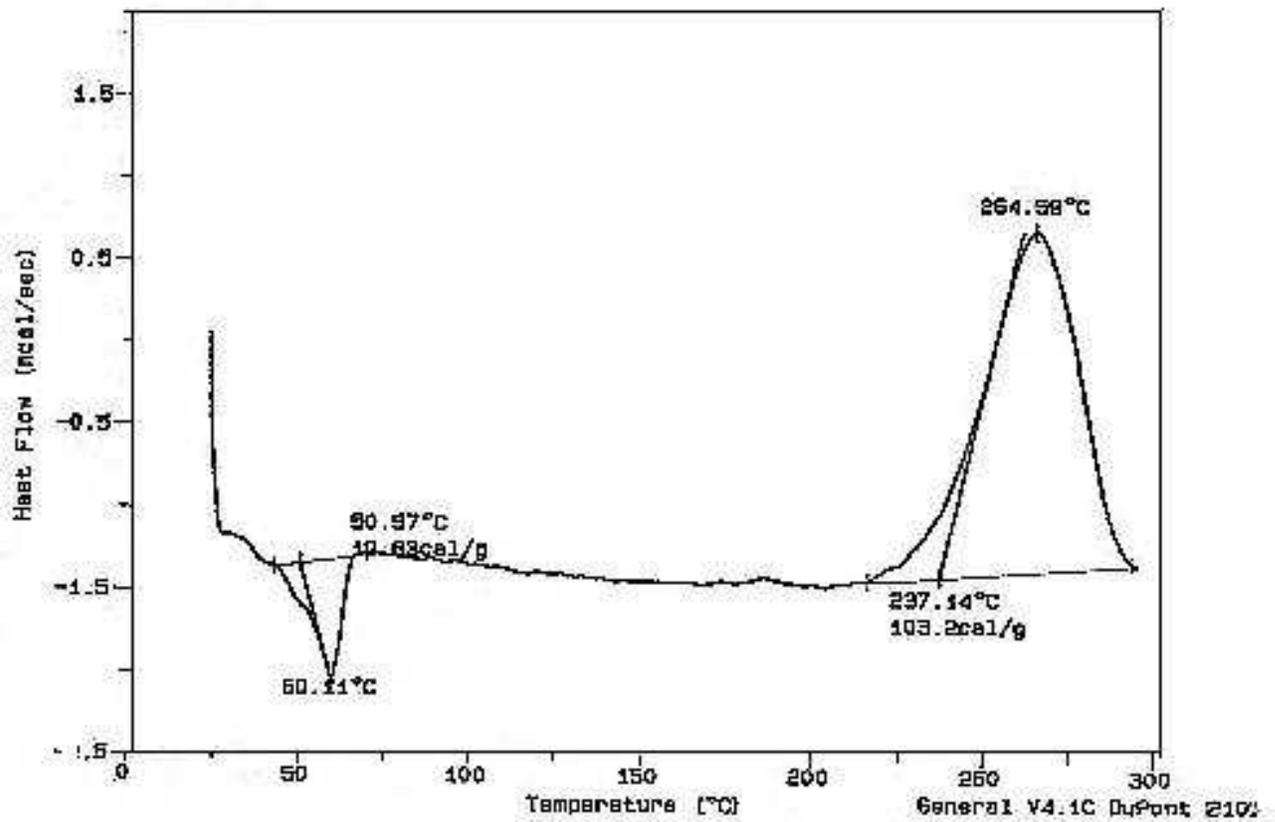
FIG. 5.17. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (POL-3). A continuación se muestran los resultados obtenidos en las curvas de cristalinidad por difracción de rayos-X. Se puede observar la comparación entre las curvas obtenidas a través de la caracterización de la película y el polvo. Los resultados para ambas pruebas se presentan a continuación.



CRISTALINO O AMORFO	Pol.3. en película.	Pol.3. en polvo.
(1). Área cristalina + Amorfa.	3185.66	32735.91
(2). Área cristalina.	393.03	9291.95
(3). Porcentaje de área cristalina	12.24 %	28.38 %
(4). Porcentaje de área amorfa.	87.76 %	71.62 %

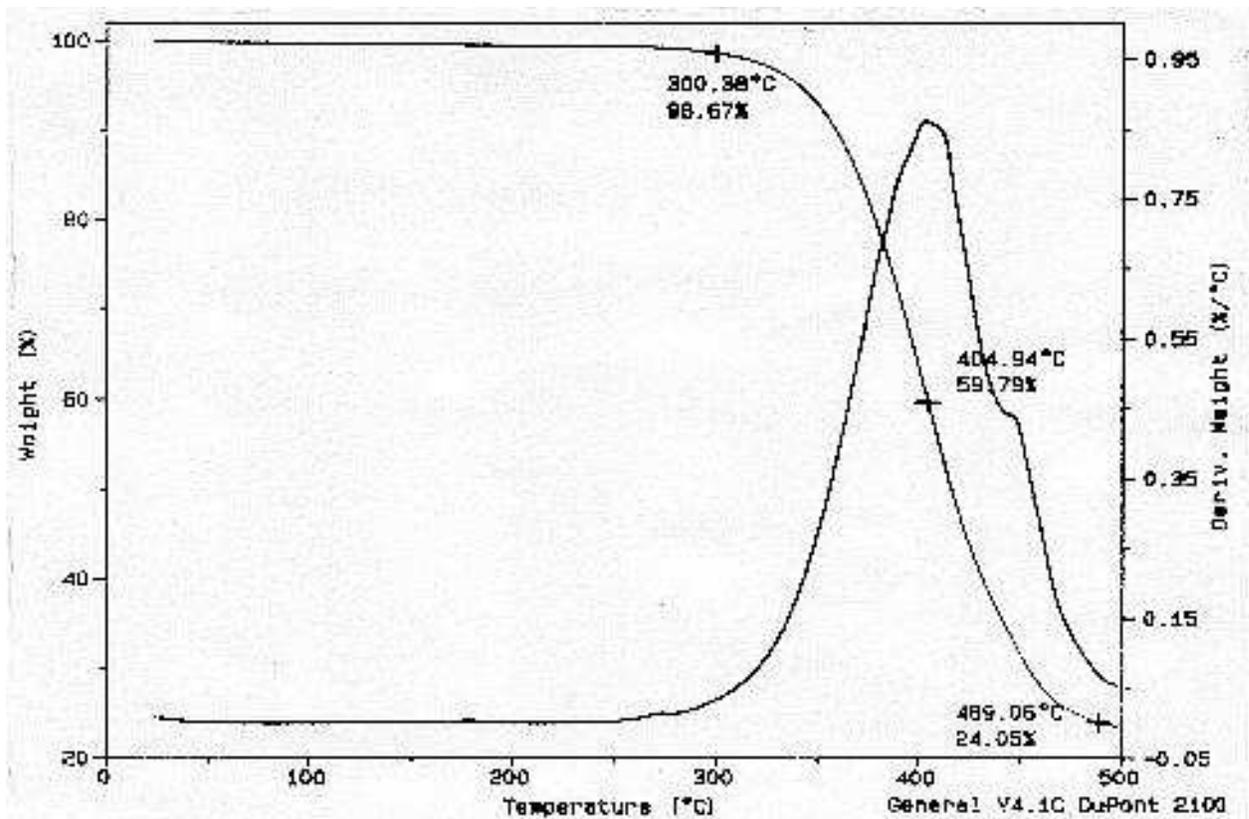
La comparación entre las curvas de difracción de rayos-X del polímero en película es menor que la que se observa en el polvo. Entre la película y el polvo hay un 16.14 % de cristalinidad de diferencia.

FIG. 5.18. CURVAS DE DSC DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO). El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La cantidad de muestra estudiada fue de 8.0 mg.



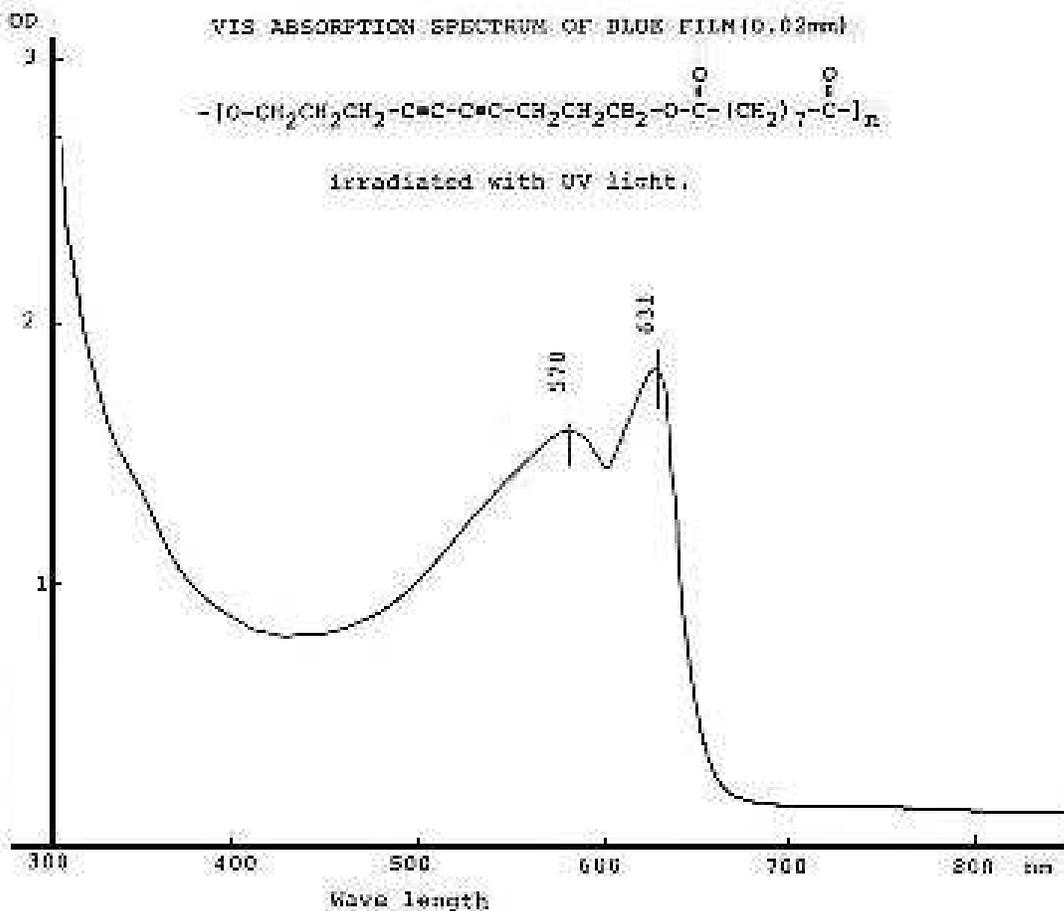
De la gráfica se observa que el punto de fusión de este polímero es de 60.11 °C. Asimismo, se observa que la polimerización del material se realizó a los 264.59 °C.

FIG. 5.19. CURVAS DE TGA DEL POLI(AZELATO DE DECA-4,6-DIINILENO) El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La cantidad de la muestra estudiada fue de 11.9140 mg.



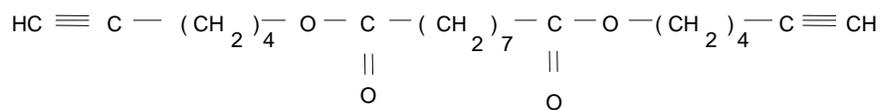
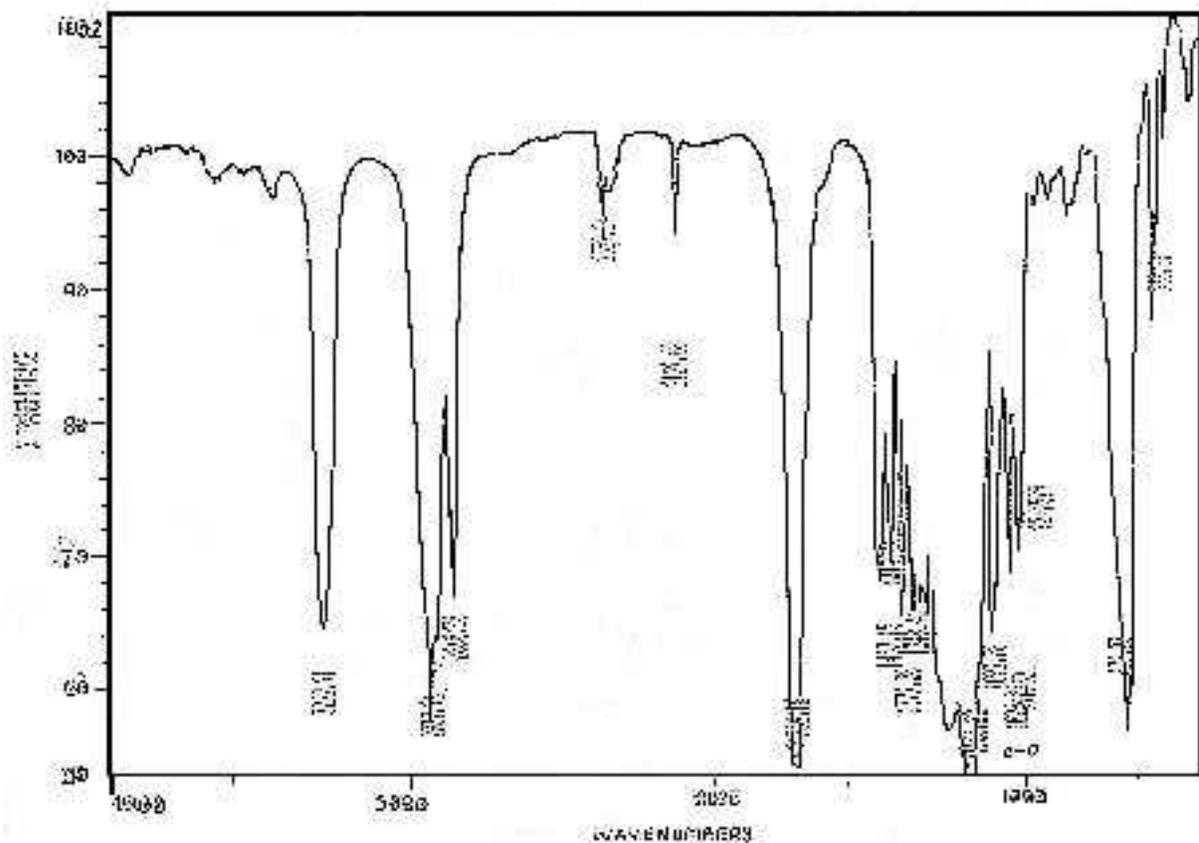
Se puede observar que la caída de peso de la muestra inició a los 300.38 °C con un 98.67% de la muestra total, alcanzando los 24.05% a una temperatura de 489.08 °C.

FIG. 5.20 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LUZ VISIBLE PARA EL POLÍMERO IRRADIADO CON U.V.



Obsérvese que la película de polímero con un espesor de 0.02 nm e irradiada con luz U.V. presentó absorciones de longitud de onda de 578 y 631 nm, lo cual explica el porqué de la coloración azul oscuro que presentó el material ante la irradiación. La tonalidad azul, de acuerdo a la literatura, indica que presenta absorciones de onda del orden de los 650 nm y la tonalidad carmesí al rededor de los 550 nm.

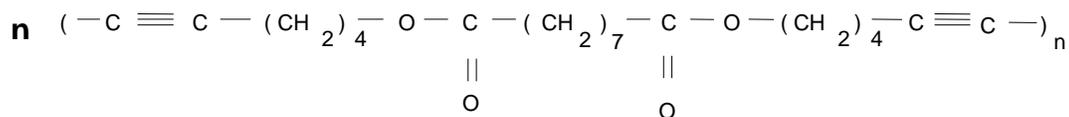
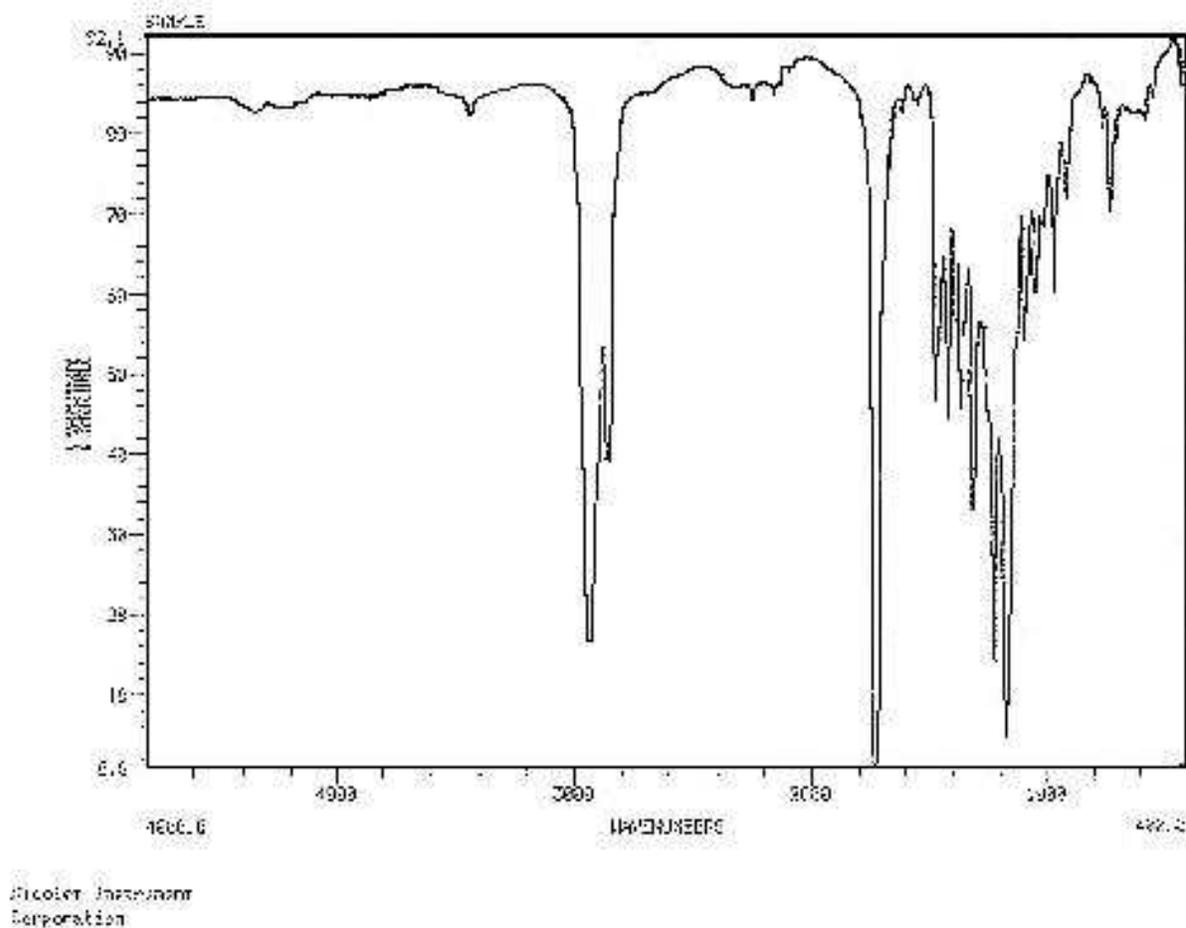
FIG. 5.21. ESPECTROS IR DEL MONÓMERO 4 AZELATO DE DI (HEXÍN-5-ILO).



Monómero 4. Azelato de di (hexín-5-ilo)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	3292.91
C - H (sp ³):	2937.96
C≡C (terminal):	2129.68
C = O (éster)	1736.16
C - O (éster)	1163.16

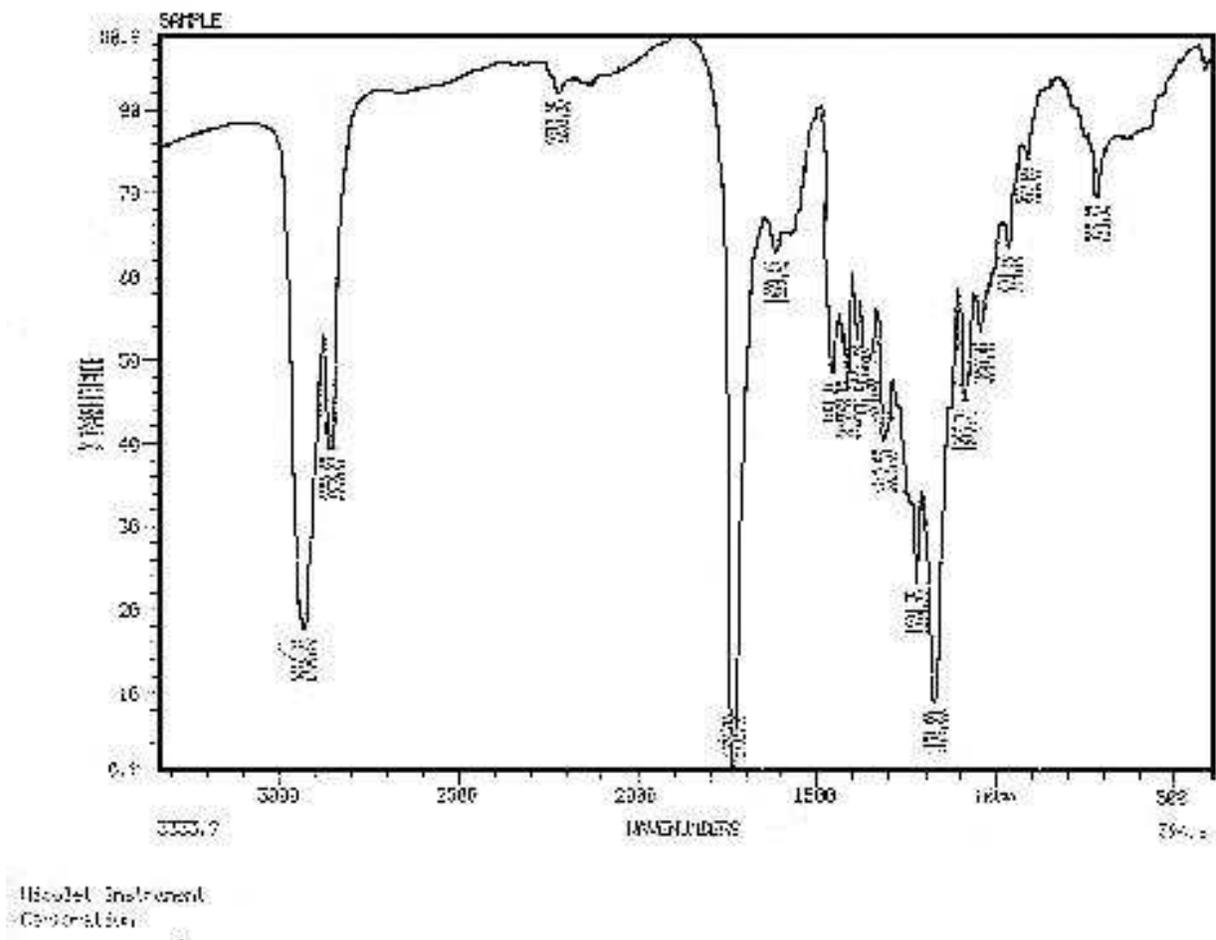
FIG. 5.22. ESPECTROS IR DEL POLÍMERO 4. POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO).



Polímero 4. Poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno)

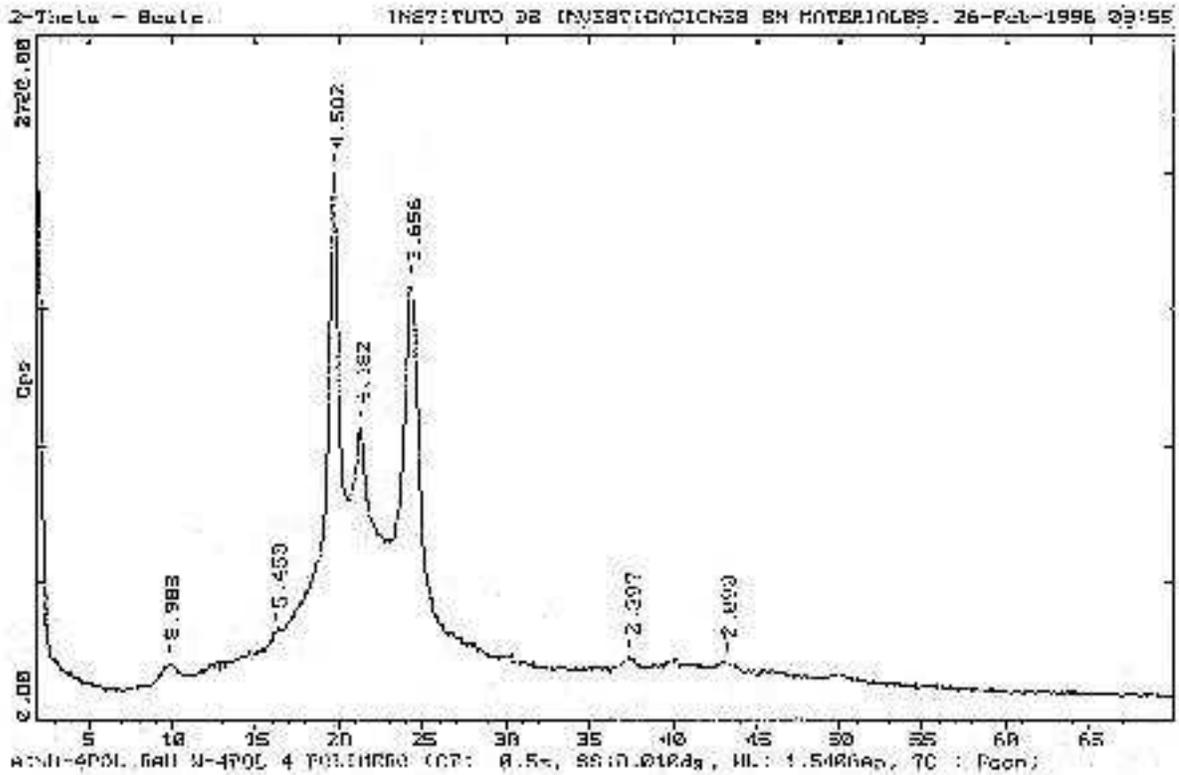
Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2940
C≡C :	2130, 2240
C = O (éster)	1720
C - O (éster)	1170

FIG.5.23. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO 4, IRRADIADO CON LUZ U.V.
POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO).



Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2936
C≡C:	2150, 2233.85
C=O (éster)	1732.30
C-O (éster)	1174.80

FIG.5.24. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (POL-4). A continuación se muestran los resultados y curvas de cristalinidad obtenidos por difracción de rayos-X del polímero en polvo.

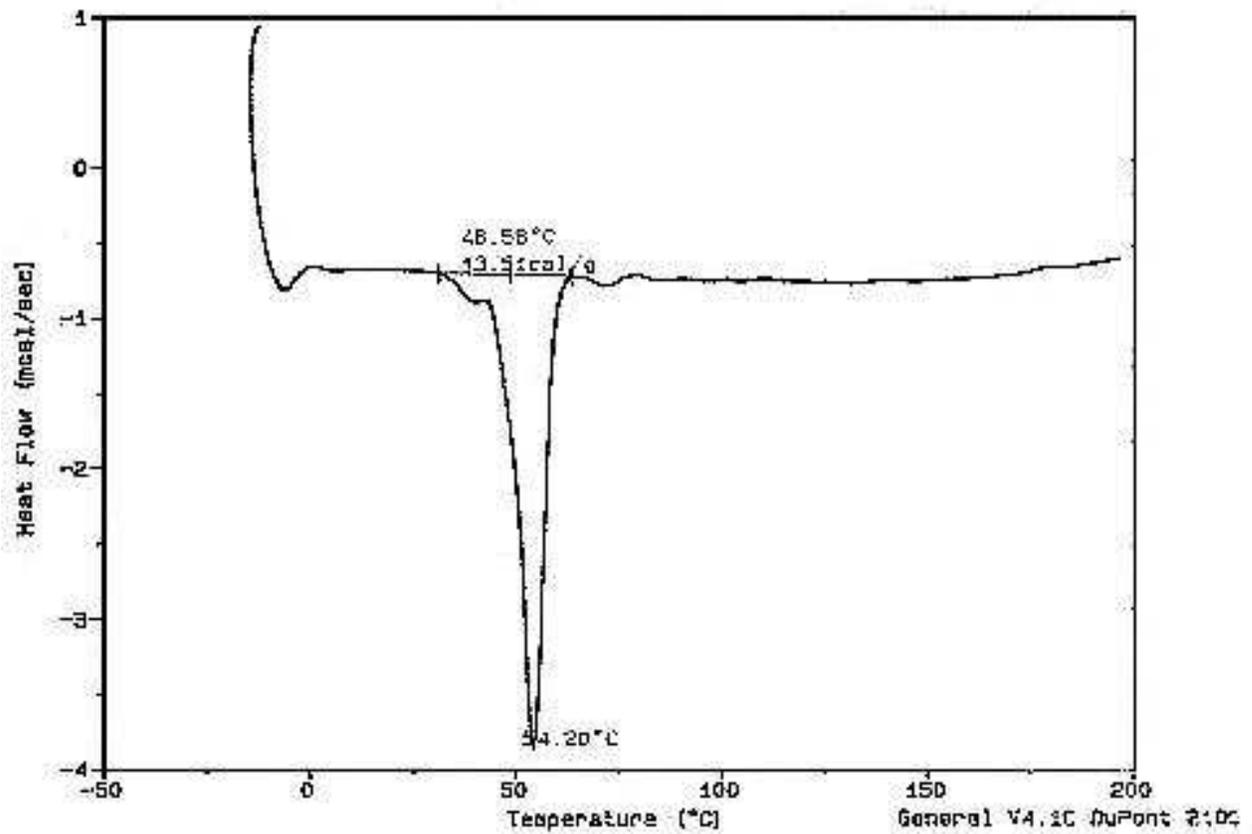


Obsérvese que:

- (1). Áreas cristalina + amorfa = 11289.9
- (2). Área cristalina = 2615.35
- (3). Por ciento de cristalinidad = 23.2 %.

Lo cual nos indica que el 23.2% de el polímero es cristalino y 76.8 % es amorfo.

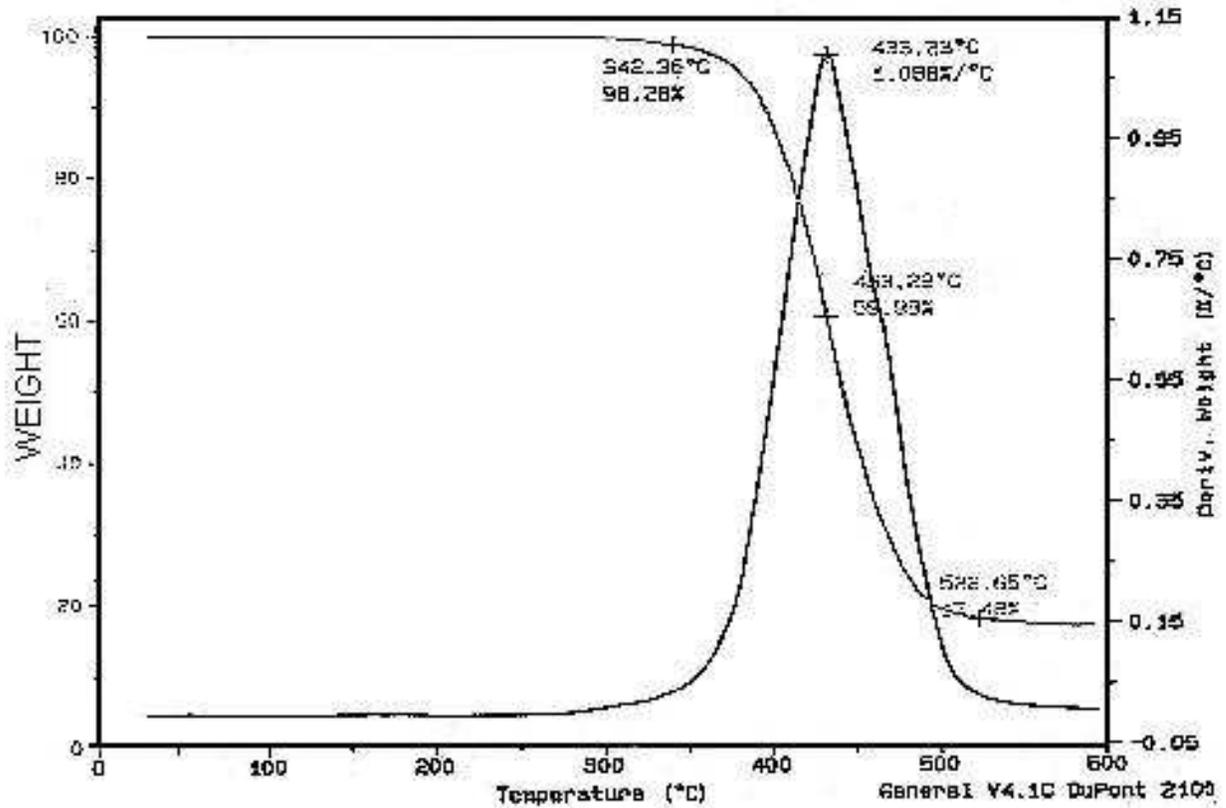
FIG. 5.25. CURVAS DE DSC DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO). El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La cantidad de muestra estudiada fue de 11.3 mg.



De la gráfica se observa que el punto de fusión de este polímero es de 54.2 °C. Por otra parte también se puede observar que este material no presenta una temperatura de polimerización.

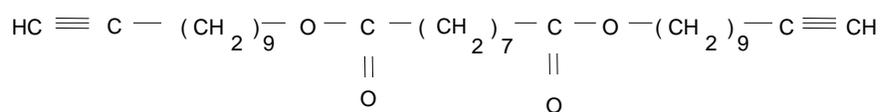
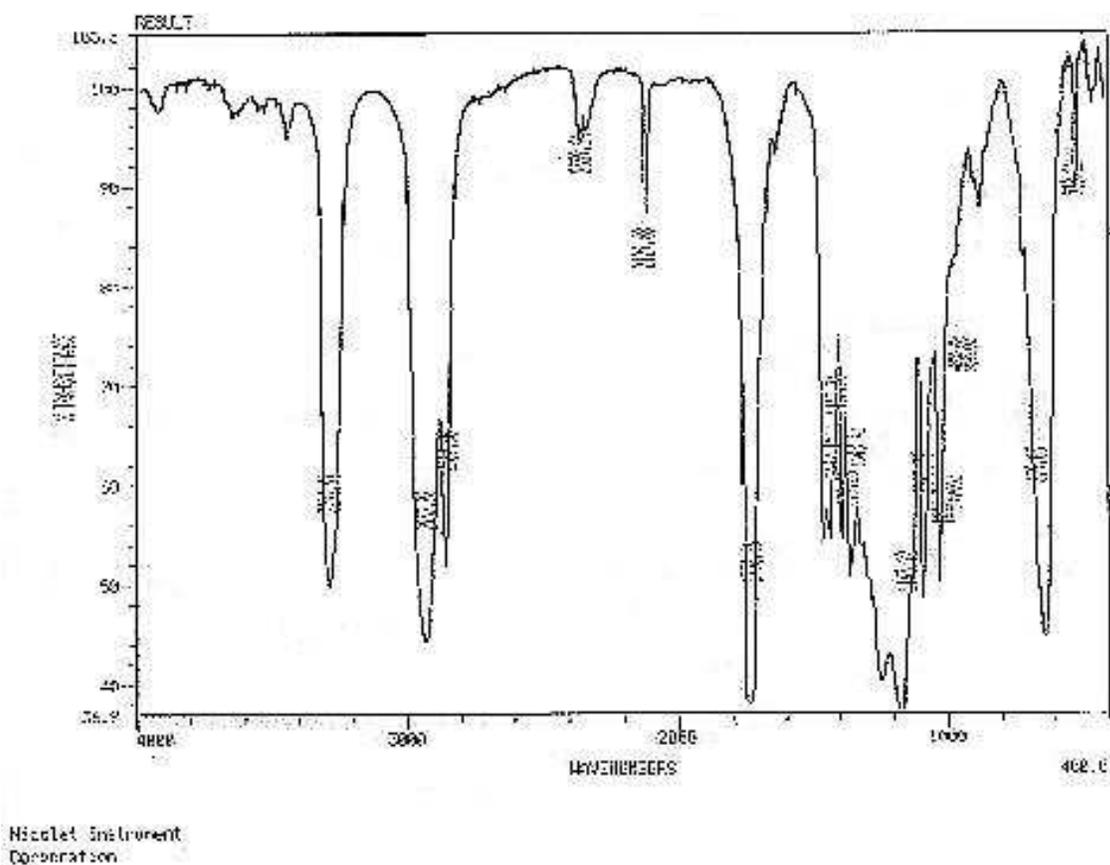
FIG. 5.26. CURVAS DE TGA DEL POLI(AZELATO DE DODECA-5,7-DIINILENO) El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

La cantidad de la muestra estudiada fue de 12.076 mg.



Se puede observar que la caída de peso de la muestra inició a los 342.36 °C con un 98.28% de la muestra total, alcanzando los 17.48% a una temperatura de 522.65 °C.

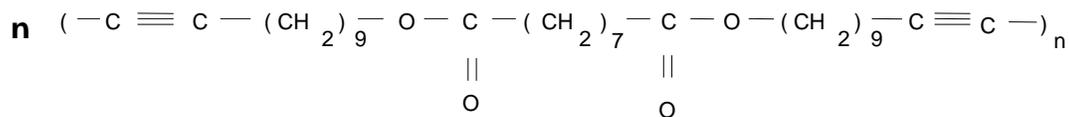
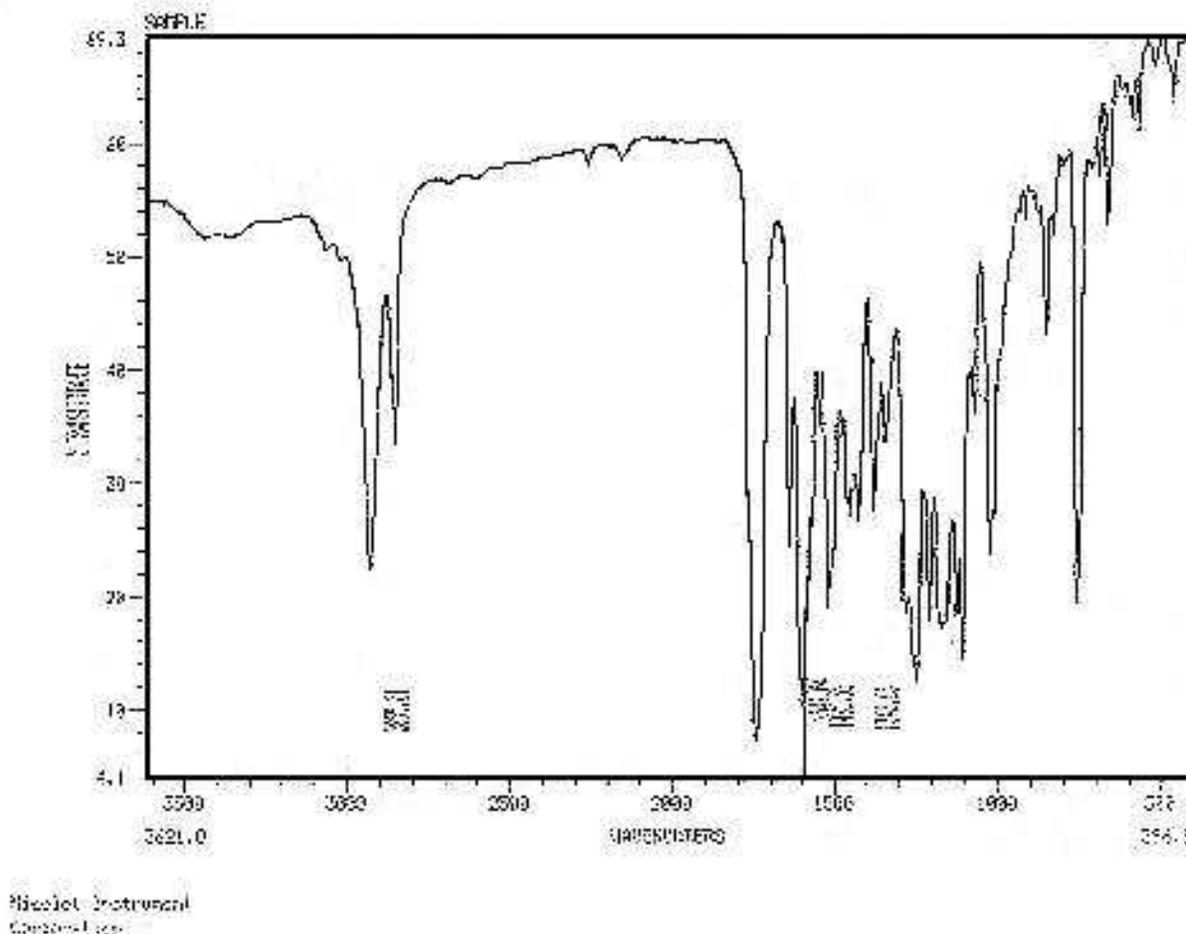
FIG. 5.27. ESPECTROS IR DEL MONÓMERO 5. AZELATO DE DI (UNDECÍN-10-ILO).



Monómero 5. Azelato de di (undecín-10-ilo)

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	3292.91
C - H (sp ³):	2937.96
C≡C (terminal):	2129.68
C = O (éster)	1736.16
C - O (éster)	1163.22

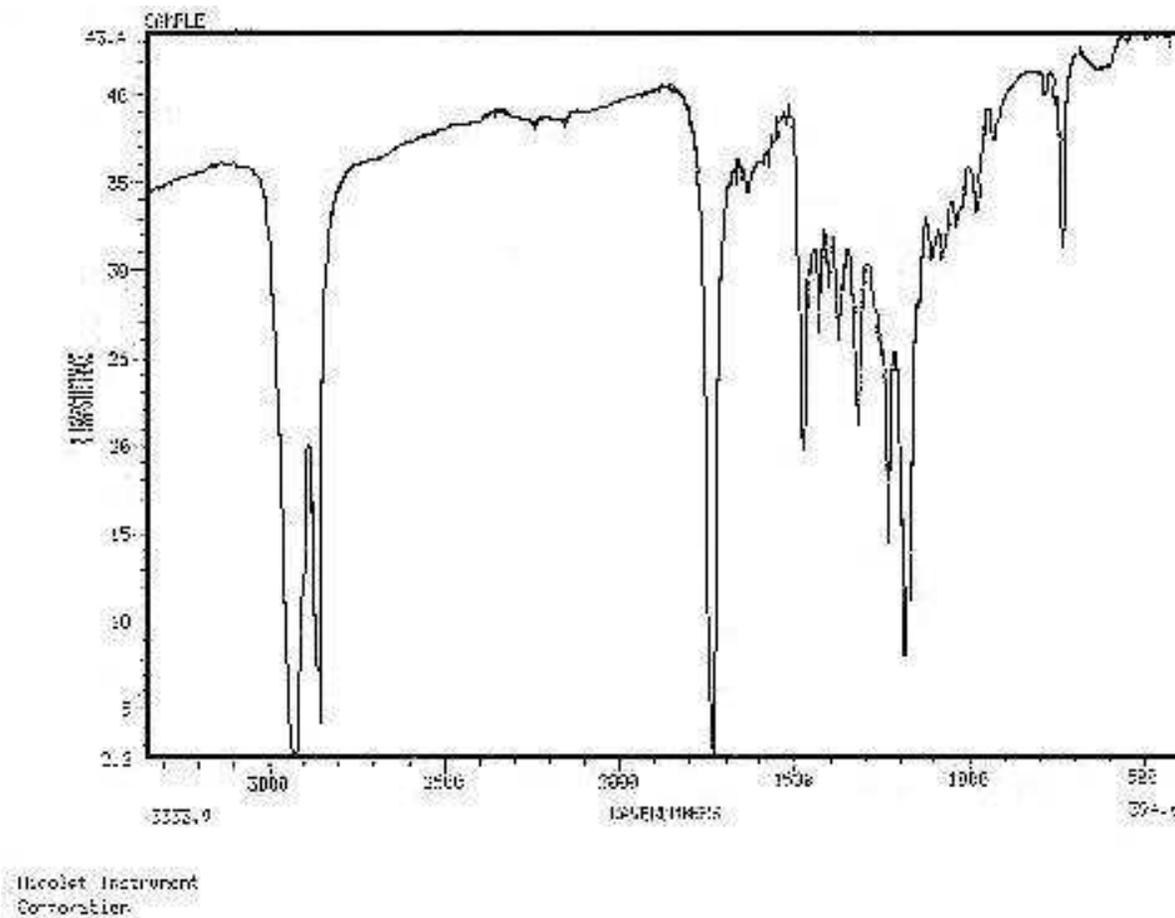
FIG. 5.28. ESPECTROS IR DEL POLÍMERO 5. POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO).



Polímero 5. Poli(azelato de decosa-10,12-diinileno)

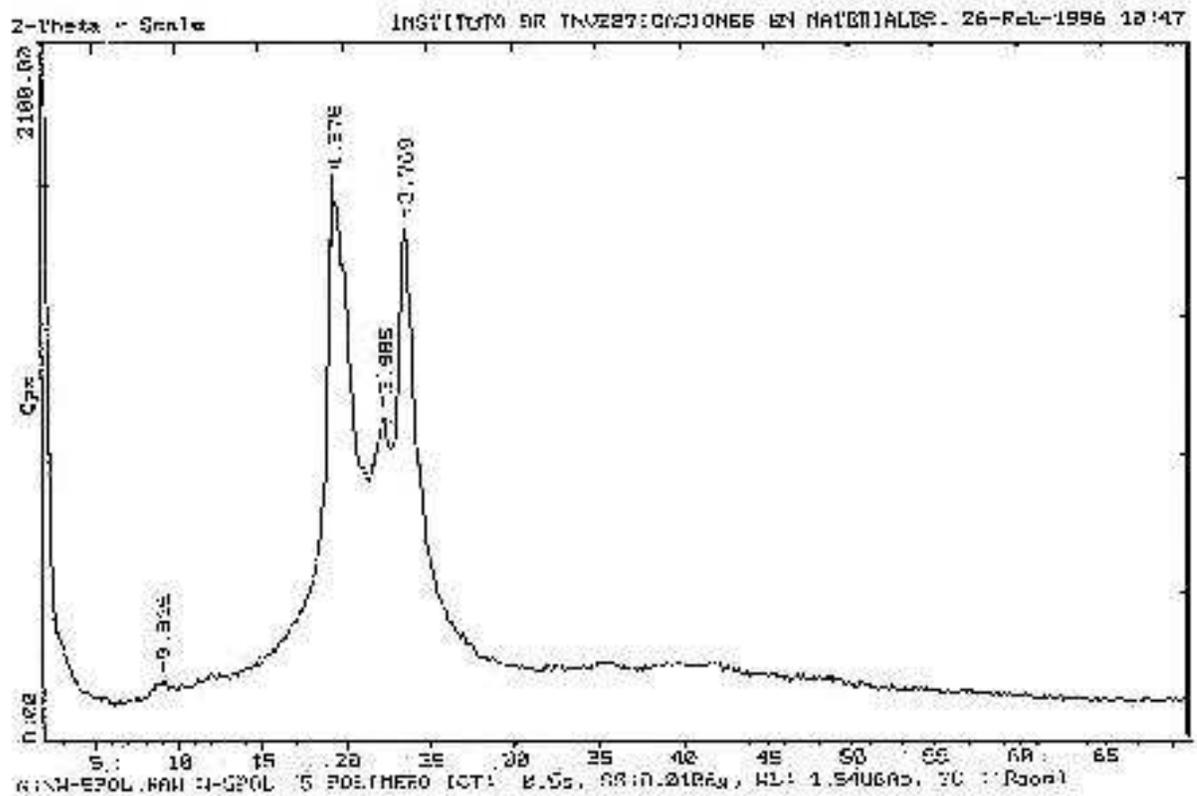
Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2940
C≡C :	2156, 2260
C = O (éster)	1740
C - O (éster)	1174

FIG.5.29. ESPECTRO IR DEL POLÍMERO 5, IRRADIADO CON LUZ U.V.
POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO).



Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹).
C - H (alquino terminal):	---
C - H (sp ³):	2926.39
C≡C:	2130
C=O (éster)	1732
C-O (éster)	1174.8

FIG.5.30. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (POL-5). A continuación se muestran los resultados y curvas de cristalinidad obtenidos por difracción de rayos-X del polímero en polvo.

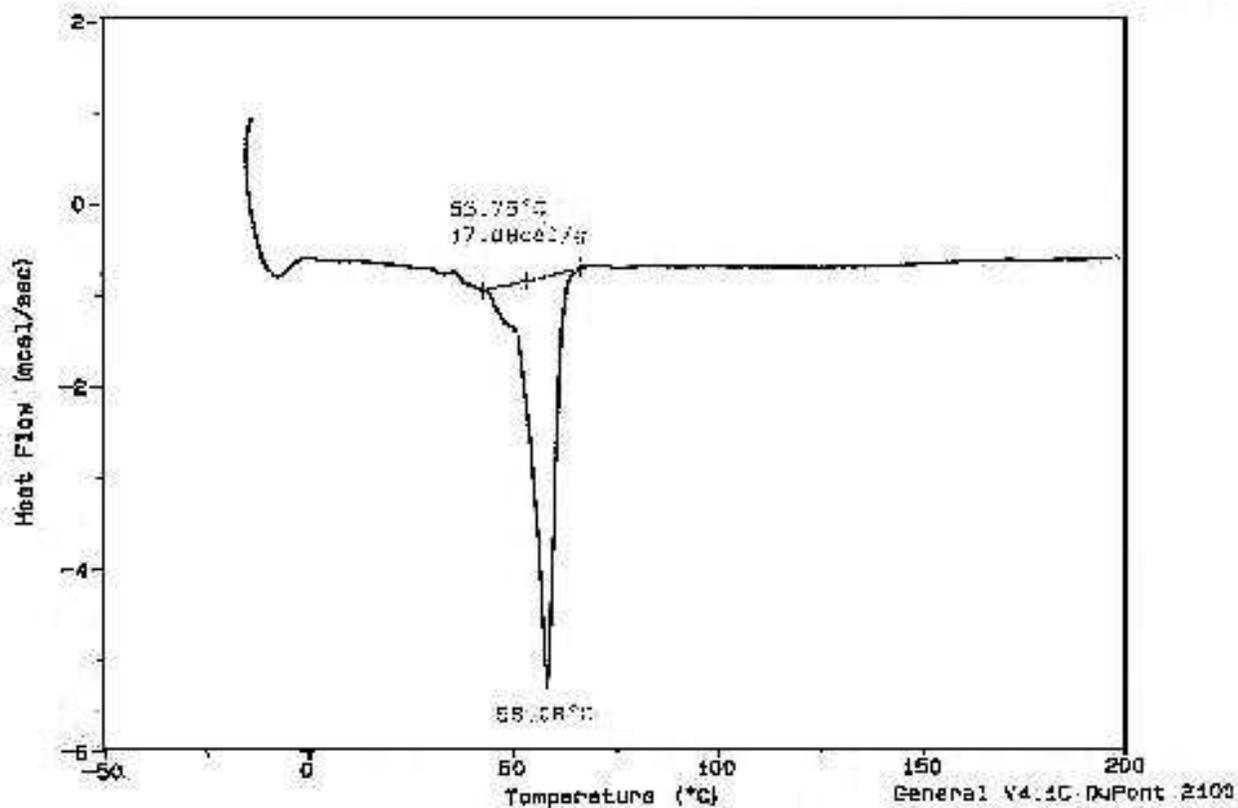


Obsérvese que:

- (1). Áreas cristalina + amorfa = 10892.91
- (2). Área cristalina = 2468.86
- (3). Por ciento de cristalinidad = 22.7 %.

Lo cual nos indica que el 22.7 % de el polímero es cristalino y 77.3 % es amorfo.

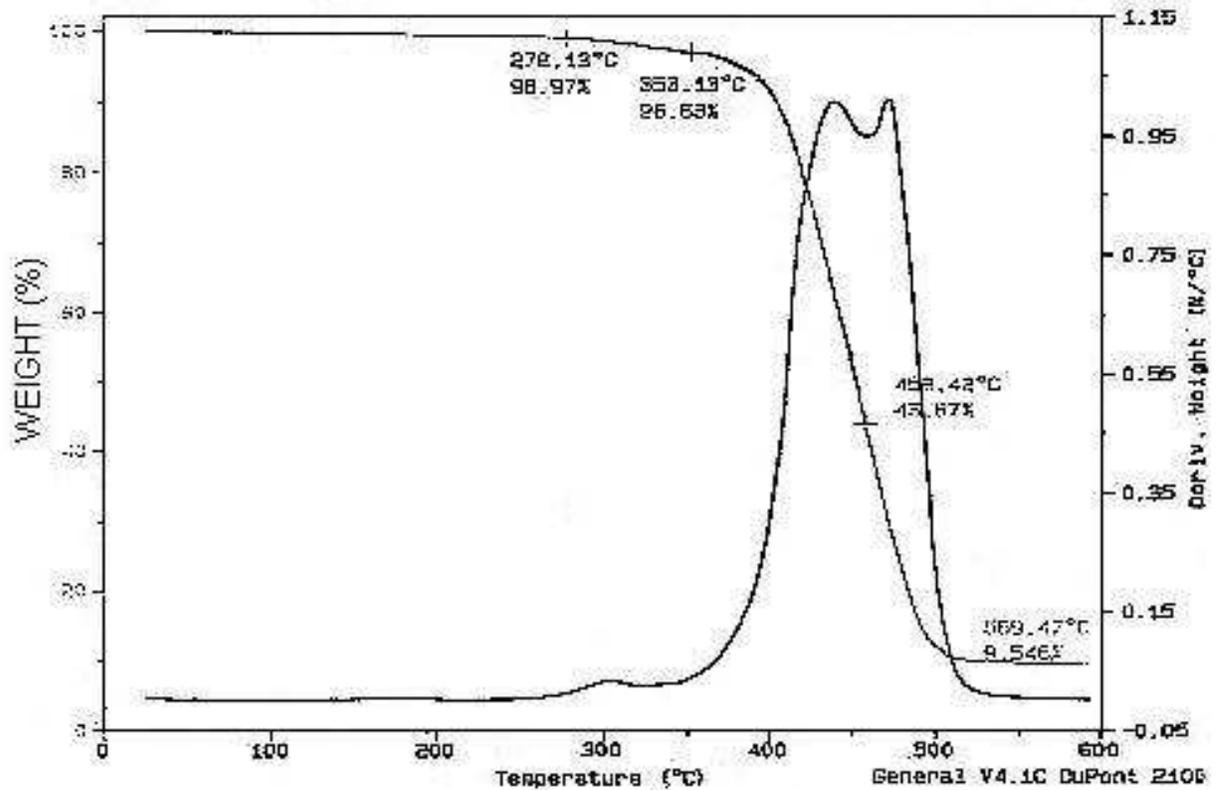
FIG. 5.31. CURVAS DE DSC DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-10,12-DIINILENO). El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de muestra estudiada fue de 10.10 mg.



Se observa que el punto de fusión de este polímero es de 58.08°C.

FIG. 5.32. CURVAS DE TGA DEL POLI(AZELATO DE DECOSA-5,7-DIINILENO) El análisis se realizó en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

La cantidad de la muestra estudiada fue de 10.3410 mg.



Se puede observar que la caída de peso de la muestra inició a los 278.13 °C con un 98.9% de la muestra total, alcanzando los 9.546% a una temperatura de 569.47 °C.

ANALISIS DE RESULTADOS.

**“Todos los hombres, durante el curso de tantos siglos, pueden considerarse como un solo hombre que subsiste siempre y, que siempre está aprendiendo”
Pascal.**

6.1. CLORURO DE ÁCIDO.

Los espectros de absorción infrarroja en los cloruros de ácido no poseen una característica distintiva que indique en forma específica “este es un cloruro de ácido”, sin embargo, en la figura 5.1 se pueden observar los picos característicos del grupo C=O en la región de los 1800 cm^{-1} , y del grupo C-H en la región de los 2940 cm^{-1} .

La comparación entre la gráfica de IR del cloruro de azelaolo sintetizado en el laboratorio, contra la gráfica de IR del mismo compuesto reportada en la literatura (ANEXO 1), indica que ambas gráficas presentan similitudes significativas en la localización de los grupos característicos del material, por lo que se puede afirmar que se logró sintetizar un cloruro de ácido de buena calidad.

En ambas gráficas se observan los picos de los grupos C-H (sp^3) en la región de los 2940 cm^{-1} , también se observa el pico característico de los grupos éster C=O en la región de los 1800 cm^{-1} , así como el grupo C-Cl que se puede observar en la región de los 972 cm^{-1} .

6.2. MONÓMEROS.

Se purificaron los monómeros: (1). Azelato de di(propin-2-ilo), (2). Azelato de di(butín-3-ilo), (3). Azelato de di(pentín-4-ilo), utilizando el proceso de destilación al vacío, obteniéndose productos puros e incoloros en estado líquido, con cierta viscosidad. Las temperaturas de destilación al vacío presentadas por los monómeros fueron de 128, 160 y 175°C respectivamente.

Los monómeros (4) Azelato de di(hexa-5-ilo) y (5). Azelato de di(undecin-10-ilo), no pudieron purificarse por el método de destilación al vacío, debido a que se requerían temperaturas mayores a los 200 °C; por lo que se optó evaporar el solvente con una pistola de calentamiento/enfriamiento, manteniendo el sistema al vacío, por espacio de 30 minutos. Evaporada la mayor parte del solvente, el sistema se aisló en un lugar seco durante un mes. Al final de este tiempo se observó la cristalización del monómero. Dichos cristales fundían cuando el recipiente que los contenía era tomado con la mano. Cabe señalar que la temperatura ambiente a la cual se encontraron los cristales de los monómeros 4 y 5 era menor a los 10 °C.

Los monómeros puros fueron caracterizados a través del método de espectroscopia infrarroja, con el objeto de determinar los grupos funcionales presentes en el monómero. Es importante señalar que solo se tomaron en cuenta aquellos grupos funcionales cuyas lecturas son de interés para el presente trabajo. La curva de absorción que aparece en todos los espectros IR en la región de los 2359.24 cm^{-1} corresponde al gas carbónico (CO_2), el cual se haya presente en el medio y que no afecta en los resultados obtenidos.

Todos los espectros presentan curvas de absorción infrarroja del carbonilo de los ésteres alifáticos $\text{C}=\text{O}$ en la región de los 1736.16 cm^{-1} . También se observan absorciones de alargamiento de grupos $\text{C}-\text{O}$ de los ésteres en la región dactiloscópica de los 1163.22 cm^{-1} . Por

otra parte, todos los espectros de los monómeros presentaron frecuencias de alargamiento $C \equiv C$ de los grupos alquinos en la región de los 2129.68 cm^{-1} . La frecuencia de alargamiento ($\equiv C - H$) de los alquinos se observa a los 3292.91 cm^{-1} .

6.3. POLÍMEROS

Los polímeros sintetizados por poliacoplamiento oxidativo se obtuvieron en forma de polvo, con pesos moleculares que oscilaban entre los 60,000. Estos materiales presentaron diferentes coloraciones, debido a que no se pudieron separar algunos residuos de cobre del polímero; sin embargo, dichas coloraciones resultaron ser muy tenues. El color presentado por el polímero 1 poli(azelato de hexa-2,4-diinileno) fue amarillo verdoso, de películas semitransparentes y flexibles. El segundo de los polímeros poli(azelato de octa-3,5-diinileno) presentó una coloración azul verdosa, y las películas que se formaron de este material fueron opacas y flexibles; este polímero presentó la constitución más opaca de todos los polímeros sintetizados. El polímero número 3, poli(azelato de deca-4,6-diinileno) presentó una coloración azul, de películas semitransparentes y flexibles. El cuarto polímero poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno) fue un polvo de tono azul, un poco más claro que el polímero anterior; las películas fabricadas a partir de este polímero fueron altamente transparentes aunque de constitución semiquebradiza. El polímero número 5 poli(azelato de decosa-10,11-diinileno), al igual que el anterior, presentó una coloración azul, pero de películas transparentes y flexibles.

Los polímeros pudieron ser disueltos a temperatura ambiente en solventes alifáticos como el cloroformo (utilizado para la fabricación de películas) y el tetrahidrofurano THF (utilizado en la

caracterización de pesos moleculares por GPC). Para la fabricación de las películas de los polímeros se puede sustituir el cloroformo como solvente por tricloroetano (TCE) ó cloruro de metileno.

6.3.1 ESPECTROS IR DE POLÍMEROS

Los espectros IR de los polímeros muestran la ausencia de los grupos ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) en la región de los $3292.91\text{ cm}^{-1} \cong 3300\text{ cm}^{-1}$, los cuales son claramente visibles en los espectros IR de sus correspondientes monómeros; es decir, una vez que se ha realizado la polimerización por acoplamiento oxidativo, “*no aparecen grupos terminales* ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)”, pues se van uniendo sucesivamente las cadenas del monómero y/o polímero, ocupando para ello los acetilenos terminales (Fig. 5.3, 5.9, 5.19, 5.28, y 5.34). Así mismo, el pico de los grupos ($\text{C}\equiv\text{C}$) en la región de los 2129.68 cm^{-1} , presente en el espectro IR del monómero, ya no es visible en el espectro del polímero; apareciendo picos que corresponden a los grupos ($\text{C}\equiv\text{C}$) intermedios, los cuales enlazan a las cadenas de los polímeros. Por ejemplo, en el polímero 1 aparece el pico del grupo ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) a los 2130 cm^{-1} en los polímeros 2 y 3 el mismo pico aparece en la región de los $2150, 2040, 2250\text{ cm}^{-1}$; en el polímero 4 aparece a los 2130 y 2240 cm^{-1} y en el polímero 5 se observan estos picos a los 2156 y 2260 cm^{-1} .

Algo que es característico en todos los polímeros es que conservan las bandas de absorción de los grupos $\text{C}=\text{O}$ a los 1740 cm^{-1} y la banda de alargamiento del grupo éster ($\text{C}-\text{O}$) a los 1180 cm^{-1} .

Por lo tanto, si observamos la ausencia de bandas en las regiones de los 3292.91 y 2129.68 cm^{-1} , así como la formación de bandas en los 2130, 2150, 2040, y 2250 cm^{-1} se asume la formación de cadenas de polímeros que contienen grupos diacetilénicos.

6.3.2. ESPECTROS IR DE POLIMEROS IRRADIADOS CON U.V.

Primero se analizará lo sucedido ópticamente con las películas de los polímeros una vez irradiadas con luz U.V.

La irradiación con luz U.V. sobre las películas, provocó que los polímeros 1 y 2 viraran su coloración a tonos amarillos, lo que sugiere que este tipo de materiales pueden absorber longitudes de onda del orden de los 450 nm ($\lambda \cong 450 \text{ nm}$). Por otra parte, el polímero 4 no sufrió cambio alguno en su coloración, infiriendo, que no se logró la polimerización topoquímica de dicho material, manteniendo su estructura inicial. Sin embargo, los polímeros 3 y 5 “si lograron polimerizar topoquímicamente”. El polímero 3, cuya película no irradiada era transparente se torno a un color azul oscuro; los PDA's que presentan esta coloración generalmente poseen absorciones de longitudes de onda del orden de los 650 nm. Esto se puede observar claramente en la figura 5.20 en donde se muestra que el polímero 3 presentó absorciones de longitud de onda de 578 y 631 nm. Asimismo, la película formada con el polímero 5 se torno a un rojo carmesí intenso, coloración característica de materiales poliacetilénicos que absorben longitudes de onda del orden de los 530 nm.

Por lo tanto, todos lo polímeros (excepto el 4) resultaron ser sensibles a la irradiación con luz U.V. Los cambios de coloración son claros indicios de la formación de redes de diacetilenos. Por tal motivo, se puede afirmar que el polímero 3 posee mayor conjugación conformacional que la

que posee el polímeros 5 y este a su vez posee mayor configuración conformacional que la que poseen los polímeros 1 y 2.

Los resultados obtenidos en los espectros IR de las películas de los polímeros irradiados con luz U.V. son los siguientes. El espectro del polímero 4 presenta las mismas bandas de absorción que las que muestra el espectro antes de irradiarse, haciendo suponer que no logró polimerizar topoquímicamente. El polímero 3 presenta bandas de absorción a los 2140 y a los 2260 cm^{-1} que van decreciendo hasta aparecer una nueva banda de absorción a los 2240 cm^{-1} , los cuales, corresponden a la formación de enlaces triples conjugados en las estructuras de polidiacetilenos. El polímero 5 es más claro en este sentido, pues se observa la ausencia de las bandas de absorción a los 2156 y 2260 cm^{-1} . Ambos materiales son una clara muestra de polímeros topoquímicos.

6.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (CRISTALINIDAD).

El estudio de difracción por rayos-X en los polímeros, mostró la presencia de áreas cristalinas del orden de 22 a 28 % del material total. La mayoría de los polímeros fueron transparentes o semitransparentes, característica distintiva del grado de cristalinidad que presentaron estos materiales. Esto se debe a que las moléculas en sólidos cristalinos se encuentran ordenadas en tres dimensiones. Se debe recordar que la polimerización topoquímica de PDA's sólo se puede efectuar cuando se irradian sólidos cristalinos.

Cuando se fabricaron las películas de PDA's a partir del polímero fundido, la cristalinidad de los materiales disminuyó; debido a que el material fundido no presenta el mismo ordenamiento que el que presenta el material no fundido; ya que la cristalización de un material fundido solo puede alcanzar un reordenamiento parcial. Por tal motivo, el estudio de difracción del material en

polvo, sin haberse sometido a ningún tipo de proceso de fusión, presenta mayor grado de cristalinidad.

6.3.4. PROPIEDADES TERMICAS.

6.3.4.1 Análisis diferencial de registro (DSC). Todos las curvas de DSC observadas en los polímeros, registraron endotermas en la región de los 50 y 100 °C, lo cual indica que los materiales funden en rangos semejantes de temperatura. Además, se observa que todos los polímeros registraron pequeñas endotermas antes de que naciera la endoterma principal (cerca a los 50 °C), estas no fusiones son probablemente, producto de pequeñas transiciones cristal-cristal del material, los cuales suelen ser comunes en polímeros diacetilénicos.

Asimismo, se pueden observar exotermas, que en su mayoría, se presentaron a partir de los 200 °C; excepto el registro mostrado en el polímero 1 cuya exoterma nace a partir de los 153 °C. Éstas exotermas indican el inicio de la reticulación de los grupos diacetilénicos en estado líquido del material polimérico, alcanzando una descomposición parcial por arriba de los 250 °C.

6.3.4.2. Análisis termo-gravimétrico (TGA). En el polímero 1 se observa una caída de peso a partir de los $\cong 250$ °C y 98% de material aún no descompuesto, alcanzando valores de 399 °C con 52.80%. El polímero 2 registra descomposición inicial a partir de los 256 °C con 98% del material hasta 422 °C con 45.33%. Los polímeros 3, 4, y 5 registraron caída de peso al rededor de los 500 °C con una descomposición del material del 80 al 90%. Asimismo, se observa que todos los materiales son térmicamente estables en el rango de los 80 a los 200 °C, a excepción del polímero 1 que solo permanece estable hasta antes de los 150 °C.

CONCLUSIONES

La verdad de uno no siempre es la verdad de todos
Gerardo Mendoza

Se recordará que el objetivo inicial del presente trabajo de tesis era sintetizar cinco nuevos **poliésteres polidiacetilénicos** a través del método conocido como **poliacoplamiento oxidativo** a partir del cloruro de azelaoilo con sus respectivos alcoholes acetilénicos, para después caracterizarlos. Una vez sintetizados y caracterizados los poliésteres polidiacetilénicos podemos afirmar con toda certeza que el objetivo fue cubierto.

Se observó que los polímeros sintetizados por el método Neyra-Ogawa (modificación del método Gilbraith) presentaron un alto grado de cristalización (20 a 30% del material total); asimismo, dichos materiales mostraron ser sensibles ante la irradiación con luz U.V., a excepción del cuarto polímero poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno) que no presentó este tipo de sensibilidad.

Los estudios térmicos efectuados a los polímeros, indican que la fusión de estos materiales se encuentran en un rango cercano a los 50-60 °C. El dato es importante pues indica la fusión de los cristales presentes en el polímero sintetizado, asimismo, a ésta temperatura se observa el comienzo de la reticulación térmica de los grupos diacetilénicos.

El análisis de los espectros I.R. de los polímeros, los cuales habían sido sintetizados a partir de sus correspondientes monómeros, indica la formación de cadenas polidiacetilénicas. Se encontró que todos los polímeros fueron capaces de polimerizar topoquímicamente cuando eran irradiados con luz U.V. La citada inducción topo química

fue posible gracias a que se partió de un polímero en estado sólido; este fenómeno se observa en todos los polímeros sintetizados, excepto en el polímero número 4 poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno). Lo anterior, junto con los resultados de I.R., hace suponer la formación de estructuras del tipo 1, 4-polidiacetileno, o cuando menos que se formaron dichas estructuras parcialmente; asimismo, se presupone que las estructuras reticuladas presentaron una distancia de al menos 4 Å entre el carbón 1 de una molécula de polímero y el carbón 4 de la molécula adyacente, así como un ángulo entre las 2 cadenas de polímeros polidiacetilénicos de aproximadamente 45°.

Las películas del polímero 3, poli(azelato de deca-4,6-diinileno) presentaron una excelente polimerización topo química cuando se les irradia con luz U.V., observándose en ellas una coloración azul marino. En la literatura se establece que la tonalidad azul en este tipo de materiales se debe a que los polímeros fueron capaces de absorber longitudes de onda del orden de $\lambda = 650$ nm. Un estudio posterior de absorción de luz, realizado a una película del polímero comprobó esta suposición, pues dicho material absorbió longitudes de onda del orden de 631 nm. El polímero 5 poli(azelato de decosa-10, 12-diinileno) presentó una coloración rojo carmesí, una vez que se le hubo irradiado con luz U.V., asegurándose con esto una buena polimerización topo química. El color observado indica que el material puede presentar absorciones de longitud de onda de al rededor de $\lambda = 530$ nm; a este material no se le pudo realizar un estudio de absorción de luz visible por lo que se recomienda realizárselo en caso de trabajar con él. Por otra parte, los polímeros 1 y 2 poli(azelato de hexa-2,4-diinileno) y poli(azelato de octa-3,5-diinileno) respectivamente, se tornaron de color amarillo, lo cual indica que son capaces de absorber longitudes de onda del orden de $\lambda = 460$ nm; esta tonalidad indica que no se logró una buena polimerización topoquímica. El

polímero 4 poli(azelato de dodeca-5,7-diinileno) no retículo topoquímicamente, lo cual se comprobó al no cambiar la coloración de la película cuando se le irradia con luz U. V.; esto hace suponer que el material no presentó las características mínimas requeridas para que se realizara la polimerización topo química, como son: distancia mínima de 4 Å y un ángulo entre carbonos diacetilénicos de 45°. Los materiales que presentaron mejores condiciones para polimerizar topoquímicamente fue el polímero 3 poli(azelato de deca-4,6-diinileno) seguido por el polímero 5 poli(azelato de decosa-10,12-diinileno); por lo que se recomienda trabajar con ellos en caso de que se tenga interés en materiales topo químicos.

Se puede concluir que los resultados obtenidos en el presente trabajo así como los trabajos reportados por otros autores sobre el tema, muestran que la reacción de poliacoplamiento oxidativo de diacetilenos terminales es aplicable, con mucho éxito, en la preparación de materiales que posean grupos diacetilénicos con pesos moleculares altos.

GLOSARIO

1	CuCl	Cloruro de cobre
3	DA	Diacetilenos
4	PDA	Polidiacetilénos
5	TMDA	N-N-N'-N'-Tetrametiletilendiamina
6	PVC	Policloruro de vinilo ó cloruro de polivinilo
7	T _m	Temperatura de fusión
8	T _g	Temperatura de transición vitrea
9	PEAD	Poliétileno de alta densidad
10	PEBD	Poliétileno de baja densidad
11	DMF	Dimetilformamina
12	ODCB	Ortodiclorobenceno
13	DSC	Calorimetría diferencial de barrido
14	TGA	Análisis Termogravimétrico
15	TGM	Análisis termomecánico
16	DTA	Análisis Térmico Diferencial
17	GPC	Cromatografía de permeación en gel
18	THF	Tetrahidrofurano
19	DCM	Diclorometano
20	N-Et ₃	Trietilamina
21	CO ₂	Bióxido de carbono
22	IR	Infrarrojo
23	UV	Ultravioleta
24	esu	Unidad electrostática, equivalente en el Sistema internacional a 0,000003336 C.
25	Å	Ángstrom en donde 1Å= 10 ⁻⁸ cm

BIBLIOGRAFÍA

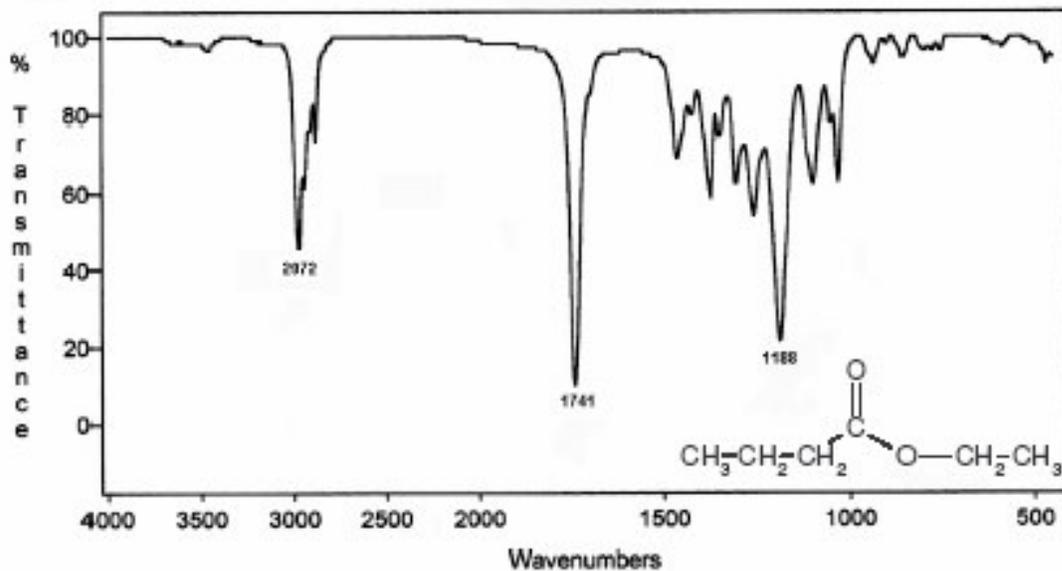
1. Billmeyer F.W.; "Textbook of Polymer Science"; 2a Edición; John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1978).
2. R.J. Young.; "Introduction to Polymers"; 2a Edición 1981; Chapman and Hall.
3. Norbert M. Bikales.; "Characerization of Polymers"; 1971; Wiley-Interscience.
4. Ralph J. Fessenden; "Química Orgánica"; 2a Edición 1983. Grupo Editorial Ibero América.
5. Miguel Uribe Velasco. "Los Polímeros Síntesis y Caracterización"; 1ª Edición 1986. Editorial Limusa.
6. Solomons. T.W.; "Fundamentos de Química Orgánica". Editorial Limusa; México, 1990.
7. Morrison, R.T. y Boyd, R.N.; "Química Orgánica"; 2ª Edición; Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A.; México (1985).
8. Marvel, Carl S.; "An introduction to the Organic Chemistry of Hih Polymer"; John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1962).
9. Edith A. Turi. "Thermal Analysis in Polymer Characterization"; Ed. Morristown, New Jersey; 1981.
10. Blabe Jenkins; "Polymer Evaluation Vol. 2" Dr. Roy J. Gritter; San José California, 1980.
11. Perry; "Applications of Analytical Techniques to the Characterization of Material"Ed. D.L. Perry, Plenam Press, New York, 1991.
12. Pavia, D.L., G.L. Lampman, and G.S. Driz, Jr., "Introduction to Spectroscopy", W.B. Sanders, and Co. (1979).
13. Josefina Pérez, Takeshi Ogawa, et. al.; "Diacetylene Containing Polymers I. Poly(m,m'butadiynylene dibenzylterephthalate)"; Polymer Bulletin 27, 527-534 (1992).
14. Mirna R. Estrada, Takeshi Ogawa, et al.; "Diacetylene Containing Polymers II. Poly(m,m'butadiynylenedibenzyl goup)"; Polymer for Avances Technologies, Volume 3, pp. 419-428 (1993).
15. Sergei Fomine and Takeshi Ogawa.; Diacetylene Containing Polymers III. Poly(m,m'butadiynylenesuccindianilide) and Poly(m,m'butadiynylenesebacioianilide)"; Novel Materials for Preparation of Tansparent Polydiacetilene Containing Films"; Polymer Journal, Vol. 26, No. 1, pp.93-97 (1994).

16. Ricardo Neyra, Sergei Fomine and Takeshi Ogawa. "Diacetylene Containing Polymers V. Synthesis and Characterization of High Weight Diacetylene Containing Termoplastic Polyesters: Poly(octa-3,5-diynylene succinate), Poly(octa-3,5-diynylene sebacate)"; *Polymer Journal*, Vol. 26, No. 7, pp. 845-850 (1994).
17. Alfredo Maciel, Sergei Fomine and Takeshi Ogawa. "Diacetylene Containing Polymers VI. Effect of Electron Beam on Mechanical Properties of Poly(octa-3,5-diynylene sebacate) and Poly(hexa-2,4-diynylene sebacate)"; *Polymers Journal*, Vol. 26, No. 11, pp. 1270-1276 (1994).
18. Simón Sánchez, Sergei Fomine, and Takeshi Ogawa. "Diacetylene Containing Polymers VII. Synthesis and Characterization of New Diacetylene Containing Polyesters and Copolyesters Derived from Dipropargyl-1, 10-decanate, Dipropargyl Terephthalate, 4,4'-Dipropargyloxy Diphenyl and 4,4'-Bis[(5-carbopropargyloxy)pentoxy]diphenyl"; *Polymers Journal*, Vol. 27, No. 2, pp. 165-172 (1995).
19. Sergei Fomine, Esbalde Edem and Takeshi Ogawa. "Third Order Nonlinear Optical Susceptibility of films of Polydiacetylene Containing Polyamides and Polyesters"; *Polymer Bulletin* 34, 169-173 (1995).
20. Carothers, W. H., "An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers", *Journal American Chemistry* 51, 2548-2559 (1929).
21. H. Staudinger, et al., *Ber.* 62B 241, 2921 (1929).
22. Flory, P.J., "*Journal American Society*", 69, 2893 (1947).
23. Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Chap. II, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.
24. G. Wegner, *Naturforsch.*, 24B, 824 (1969).
25. G. Wegner, *Makromolec. Chem.*, 134, 219 (1970).
26. J. Kaiser, G. Wegner, E. Fisher, *Isr.; Journal Chemical.*, 10, 157, (1972).
27. M. F. Rubner. "Macromolecules", 19, 2129 (1986).
28. Mirna Estrada, G. Burillo and Takeshi Ogawa. *Polymers for Advanced Technologies* 3, 419, (1992).
29. R. Baughman, E. Turi; "Journal Polymers Scientific". *Polymers Physics. Ed.*, 11, 2453, (1973).

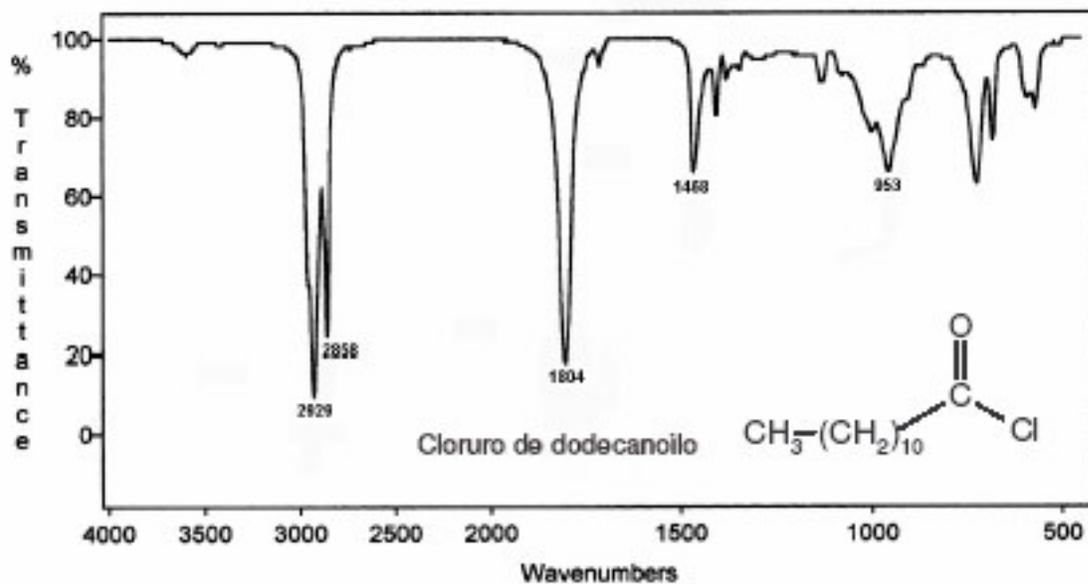
30. P. Townsed, G. Baker, N. Schlotter, C. Klauser and S. Etemad; "Applied Physics Polymers", 53, 1972, (1988).
31. L. Yu, M. Chen, L. Dalton; "Journal Polymers Scientific., Polymers Chemical Ed., 29, 127, (1991).
32. Paul Cardiot, Wladyslaw Chodkiewicz, Eglington y Glaser. Chemistry of acetylenes. Faculte des Sciences de Paris. Paris France. 1996.
33. D. Rutherford, J. Stille, C. Elliot and V. Richert, "Macromolecules", 25, 2294, (1992).
34. E. Keoch, T. Braid Jr. And T. Miller, Macromolecules, 26, 2935, (1993).
35. C. Glacer, Ber, 2, 422 (1869); Ann., 137, 154 (1870).

ANEXO UNO

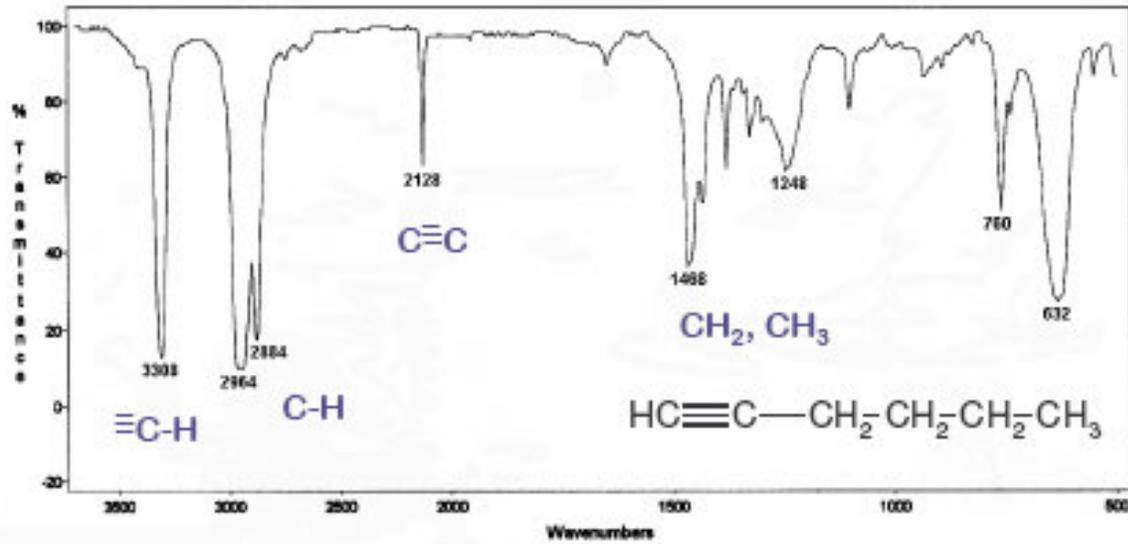
Ejemplos de ésteres (I)



Ejemplo de cloruro de ácido



Ejemplo de alquino



Espectro IR del Cloruro de Azelaolo

