

147
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**POLI-P-XILLENOS, SU PROCESO DE PRODUCCION
Y SU APLICACION EN LA OBTENCION DE
MATERIALES CONTENIENDO CUMULOS
METALICOS**

**TRABAJO MONOGRAFICO
DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
SANCHEZ CORDERO / ALMA ALEJANDRA**



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

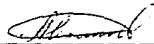
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. García Saiz José María
Vocal	Prof. García Valdés José de Jesús
Secretario	Prof. Alexandrova Zarubina Larissa
1° Suplente	Prof. León Cedeño Fernando
2° Suplente	Prof. Flores Pérez Blas

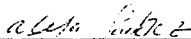
Sitio donde se desarrollo el tema: Instituto de Investigación en Materiales

ASESOR



Dra. Larissa Alexandrova

SUSTENTANTE



Sánchez Cordero Alma Alejandra

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres

Por haberme enseñado con amor, el camino para ser mejor.

Por el apoyo que me brindaron durante mis estudios.

A mi hermana

Por ser mi mejor amiga.

Por compartir conmigo los buenos y malos momentos.

A Jorge

Por ser mi amigo, mi novio y mi pareja.

Por enseñarme a ser mejor y a entender a los demás.

Por su cariño.

A mis amigos

Por hacer mi estancia en la Facultad más agradable.

Por soportar mi mal humor.

Por estar a mi lado en todos momentos y enseñarme distintos modos de ver la vida.

A la Dra. Alexandrova y al Dr. Likhatchev.

Por todo el apoyo que me dieron para la realización de esta Tesis.

Por las enseñanzas recibidas.

Por ser tan maravillosas personas.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO I. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE POLI-P-XILLENOS	6
<i>1.1 Proceso de producción de poli-p-xililenos.</i>	6
1.1.1 Antecedentes	6
1.1.2 Descripción del proceso de producción de poli-p-xililenos	8
1.2 Características del p-xilileno como monómero en el proceso de obtención de poli-p-xililenos	15
1.2.1 Evidencia química de la existencia del p-xilileno.	15
1.2.2 Propiedades del p-xilileno	16
1.3 Mecanismo de polimerización.	19
1.3.1 Cinética del proceso de crecimiento de los recubrimientos	19
1.3.2 Correlación de los procesos de cristalización y polimerización	24
1.4 Copolímeros	25
CAPÍTULO II. EL DI-P-XILILENO COMO MATERIA PRIMA PARA LA SÍNTESIS DE POLI-P-XILLENOS	28
11.1 Obtención del di-p-xilileno	28
11.1.1 Rutas de síntesis del di-p-xilileno	28
11.1.2 Purificación del di-p-xilileno	31
11.2 Propiedades del di-p-xilileno	32
CAPÍTULO III. PROPIEDADES DE LOS POLI-P-XILLENOS	34
111.1 Propiedades físicas y químicas	34
111.2 Propiedades mecánicas	39
111.3 Propiedades eléctricas	41
111.4 Propiedades térmicas	42
111.5 Propiedades de superficie	44
111.6 Aplicaciones	45
CAPÍTULO IV. LOS POLI-P-XILLENOS COMO BASE PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES CONTENIENDO CÚMULOS METÁLICOS	46
111.1 ¿Qué es un cúmulo metálico ?	46
111.2 Sistemas polímero-metal	47
111.2.1 Obtención de sistemas polímero-metal utilizando los poli-p-xililenos como matriz polimérica	48
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	52

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los materiales poliméricos están teniendo una gran aplicación en todos las áreas que van desde la industria embotelladora hasta la industria militar. En cada área se requiere de propiedades muy específicas las cuales debe cumplir el polímero para su uso; esto ha dado pie a un gran interés científico por mejorar las propiedades de los polímeros existentes por medio de las más variadas técnicas.

Uno de los principales usos de los polímeros en las diversas industrias es como recubrimientos. Para que un polímero sea considerado apropiado para este papel debe reunir dos características principales: la primera, que tenga buenas propiedades térmicas y de superficie^a, y la segunda, que pueda cubrir totalmente el objeto de interés. Los polímeros que generalmente se utilizan como recubrimientos, como las poliamidas y poliimidas, poseen la primera característica, pero no la segunda ya que no recubren perfectamente superficies irregulares.

Los polímeros a los que se refiere esta tesis, los poli-p-xilileno, son polímeros con buenas propiedades térmicas y de superficie pero además si recubren cualquier superficie uniforme y totalmente, lo cual les concede ventaja frente a los polímeros mencionados en el párrafo anterior. Dicha ventaja se debe al proceso por el cual se fabrican los poli-p-xilileno conocido como " Polimerización por deposición de vapor". Este proceso será descrito en esta tesis, explicando las ventajas del proceso mismo y las características de los polímeros obtenidos.

^a Entre las propiedades de superficie están la permeabilidad a los gases, la transmisión de vapor de agua, etc. Tales propiedades dan al polímero la capacidad de aislar el objeto recubierto del aire y del vapor de agua.

Otra ventaja que el proceso de depositación de vapor brinda a los poli-p-xilileno, es la posibilidad de modificar sus propiedades mediante la adición de diversas sustancias ya sean orgánicas o no. Dentro de las sustancias que no son orgánicas se han considerado los metales que al adicionarse en condiciones adecuadas dan origen a cúmulos metálicos que quedan fijos en la matriz polimérica.

De las muchas experimentaciones que se han hecho con los cúmulos metálicos sobresalen, para fines de este trabajo, las enfocadas a estudiar su uso como aditivos para polímeros. Se verá, que las diversas síntesis reportadas en la literatura (como la obtención de sistemas Ag-cloro-poli-p-xilileno y Mg-cloro-poli-p-xilileno) han dado luz sobre los problemas que se presentan en las técnicas y las desventajas que tienen los nuevos materiales obtenidos, por lo que no se ha superado la etapa de laboratorio y pasarán varios años antes de que pueda llegarse a la comercialización de productos basados en polímeros y cúmulos de átomos metálicos.

OBJETIVOS

Con base en la discusión anterior los objetivos que persigue este trabajo son:

- Dar a conocer el proceso de producción de poli-p-xilileno, haciendo énfasis en los procesos de cristalización y de difusión involucrados en él
- Describir la naturaleza química de los di-p-xilileno.
- Explicar la aplicación de los di-p-xilileno en el proceso de producción de poli-p-xilileno.
- Exponer las propiedades de los p-xilileno como intermediarios del proceso de producción de poli-p-xilileno.
- Exponer las propiedades y aplicaciones de los poli-p-xilileno.
- Explicar el uso de cúmulos metálicos en investigaciones dirigidas a modificar las propiedades de los poli-p-xilileno.

CAPITULO I
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
POLI-P-XILILENOS

CAPÍTULO I. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE POLI-P-XILILENOS

1.1 Proceso de producción de poli-p-xililenos.

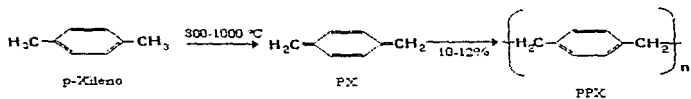
Los poli-p-xililenos (PPXs) son polímeros de gran aplicación en electrónica y llaman la atención principalmente por el proceso mediante el cual se fabrican industrialmente. Este es conocido como "Polimerización por deposición de vapor" y consiste en la descomposición por pirólisis del di-p-xilileno (DPX). Conviene aclarar que estos polímeros son los únicos obtenidos por esta técnica.

1.1.1 Antecedentes

Este proceso fue estudiado ampliamente antes de que pudieran obtenerse resultados adecuados para su aplicación industrial. La primera aproximación al proceso fue desarrollada por Zwarc en 1948 y se basó en la pirólisis del p-xileno a temperaturas entre 800 y 1000 °C¹. En la figura 1 se muestran el esquema del proceso y el mecanismo de polimerización propuesto por Zwarc.

El poli-p-xilileno (PPX) obtenido por el método de Zwarc, tuvo una densidad de 1.14 g/cm³, T_{fusión} = 375 - 425 °C y una T_{destrucción}⁴ ≈ 400 °C, además fué muy poco soluble en disolventes calientes tales como bifenilo (~250 °C) y benzilbenzoato (323 °C) y precipitó cuando la temperatura bajó a 240 °C.

⁴ La temperatura de destrucción es aquella en la cual el polímero se descompone en unidades más pequeñas.



Mecanismo propuesto:

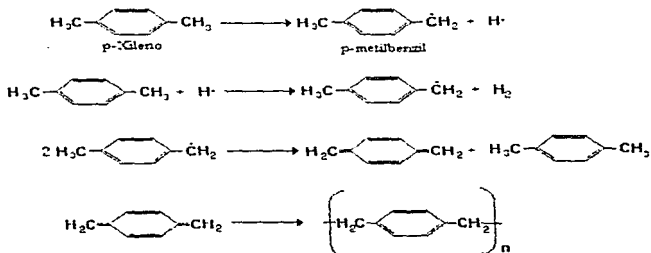


Figura 1. Esquema del proceso desarrollado por Zwartc y mecanismo propuesto.

Zwartc utilizó xilenos orto y parasustituidos como 2-fluor-p-xileno, 2-5-difluor-p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, 2-5-dicloro-p-xileno, 2-cloro-p-xileno, y otros, con el fin de sintetizar diversos PPXs². El peso molecular de estos se determinó cercano a 20,000 mediante medidas de viscosidad y los polímeros resultantes presentaron gran entrecruzamiento. El tiempo de solubilidad a temperaturas cercanas a 270 °C, se reportó mayor a 10 horas en aire y disminuyó al aumentar la cantidad de oxígeno presente. La

alta temperatura de solubilidad junto con el hinchamiento anisotrópico^b en algunos disolventes confirma la presencia de cadenas entrecruzadas.

El rendimiento del proceso en las condiciones antes mencionadas, no es mayor de 12%, obteniéndose gran presencia de productos secundarios siendo los principales benceno, tolueno, estireno y antraceno. Cuando se utilizan Ni, Fe o Cr como catalizadores el rendimiento se eleva hasta un 19%.

El uso de p-xilenos halogensustituídos, por ejemplo p-metilbenzilcloruro y p-metilbenzilbromuro, permitieron la disminución de la temperatura de pirólisis hasta temperaturas de 760 °C y un aumento del rendimiento hasta un 17-20%³, conservándose la misma estructura de los polímeros basados en el p-xileno.

En el caso de anillos aromáticos con sustituyentes halogenados, el uso de cobre como catalizador elevó el rendimiento hasta un 70-90%, pero el peso molecular fue menor que en los casos anteriores y el entrecruzamiento seguía presente⁴.

1.1.2 Descripción del proceso de producción de poli-p-xililenos

Gorham desarrolló el proceso de poli-p-xililenos como se conoce hoy en día⁵. En la actualidad, Union Carbide Co. es el único productor de PFXs, bajo el nombre comercial de "Parilenos".

Durante el proceso de deposición de vapor, el dímero cíclico del p-xilileno, di-p-xilileno ó [2,2] Paraciclofano (DPX), se descompone por pirólisis al vacío produciendo

^b El término anisotrópico indica que la propiedad no es constante en todo el polímero.

el monómero p-xilileno (PX), altamente reactivo. Este es enviado a la cámara en donde se encuentra el sustrato^o y ahí se condensa a temperatura ambiente. El resultado es un polímero lineal de peso molecular del orden de 10^5 . Los esquemas de síntesis y del equipo de proceso se muestran en la figura 2^{2,6}.

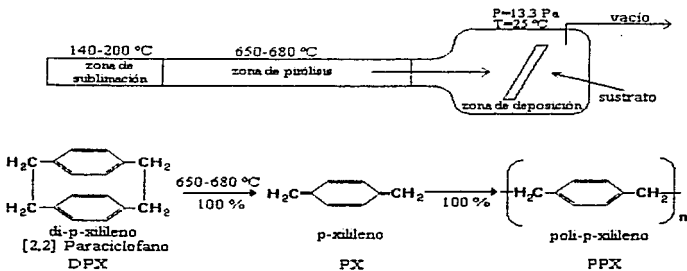


Figura 2. Equipo de deposición de vapor y esquema de síntesis del proceso de Poli-p-xilileno.

Las condiciones del proceso permiten producir diferentes PPXs sustituidos, escogiendo el DPX inicial adecuado. Existe una gran variedad de DPXs sustituidos, pero sólo tres se encuentran disponibles comercialmente: di-p-xilileno, dicloro-p-xilileno (DPXC) y tetraclorodi-p-xilileno (DPXD). Estos son fabricados y distribuidos por Union Carbide Co.

^o El sustrato es la pieza que se desea recubrir.

y los polímeros basados en ellos se conocen como Parileno N [CAS 25722-33-2]^d, Parileno C [CAS 9052-19-1] y Parileno D [CAS 52261-45-7], respectivamente^e. La diferencia principal en el proceso de producción de cada uno de estos polímeros es la temperatura de deposición del monómero. Esta es la temperatura más alta a la cual puede encontrarse la superficie del sustrato, para que puede darse el crecimiento del recubrimiento. En la tabla 1 se pueden observar las temperaturas de deposición (T_m) para diferentes PXs, para una presión de trabajo de aproximadamente 0.1 mm de Hg^{5,6}.

El proceso tiene una conversión del 100% y no se requieren catalizadores ni disolventes, además de que se obtienen recubrimientos totalmente uniformes durante la deposición de la fase gaseosa, el grosor de las películas puede ir de centenas de Å a decenas de μm . La alta selectividad del proceso y la relativamente baja temperatura de pirólisis de los DPXs se atribuyen a la conformación molecular de estos compuestos, en los que existe una gran fuerza de torsión* dentro de las moléculas.

Gorham estudió los efectos de la temperatura de pirólisis del DPX sobre la conversión y la pureza del polímero obtenido. Los resultados mostraron que la mejor temperatura fue de 600 °C, ya que a esta se obtuvo una conversión del 100% y un polímero libre de impurezas y sin entrecruzamiento. Sin embargo, dado que a temperaturas de 400 a 500 °C se pueden obtener resultados similares sólo aumentando el tiempo de contacto entre la fase gas y el sustrato, no hay parámetros que optimizar en el proceso y éste no ha sufrido cambios desde sus primeras aplicaciones industriales.

^d Número de referencia en el Chemical Abstracts.

* Esta fuerza de torsión se produce debido a las diferentes longitudes de enlace entre los átomos de la molécula del di-p-xilileno.

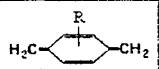
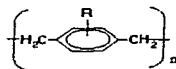
Monómero	Estructura	Temperatura de deposición (T _{dep} , °C)	Polímero obtenido
	 <p style="text-align: center;">R</p>		
p-xilileno	R	30	poli-p-xilileno
2-metil-p-xilileno	CH ₃	60	poli-metil-p-xilileno
2-etil-p-xilileno	C ₂ H ₅	90	poli-etil-p-xilileno
2-cloro-p-xilileno	Cl	90	poli-cloro-p-xilileno
2-acetil-p-xilileno	COOCH ₃	130	poli-acetil-p-xilileno
2-ciano-p-xilileno	CN	130	poli-ciano-p-xilileno
2-bromo-p-xilileno	Br	130	poli-bromo-p-xilileno
dicloro-p-xilileno	Cl ₂	130	poli-dicloro-p-xilileno

Tabla 1. Di-p-xililenos y sus temperaturas de deposición.

Los polímeros obtenidos por el proceso Gorham son muy solubles en disolventes como α -metilnaftaleno y bifenilcloruro a temperaturas menores de 200 °C (tiempo de solubilidad completa menor a 5 minutos), y algunos de ellos pueden solubilizarse a temperaturas más bajas de 25 °C en disolventes como tetracloroetano y cloroformo (ver tabla 2)⁷.



R	T _{max} °C	Solubilidad	
H	400-420	Bifenilcloruro	250
Cl	270-280	α -metilnaftaleno	200
Cl ₂	310-330	α -metilnaftaleno	200
Br	245-255	α -metilnaftaleno	180
C ₂ H ₅	180	Tetracloroetano	150
C ₃ H ₇	180-190	Tetracloroetano	150
C ₄ H ₉	125-130	Cloroformo	25
COCH ₃	190-195	α -cloronafteno	100
COC ₂ H ₅	165-170	Tetracloroetano	150
COC ₃ H ₇	100	Cloroformo	25
COOCH ₃	200-210	Tetracloroetano	150
CN	210	α -cloronafteno	200
CH ₂ C ₆ H ₅	125	Cloroformo	25

Tabla 2. Solubilidad de PPXs obtenidos por síntesis de Gorham.

La ausencia de entrecruzamiento en las cadenas poliméricas fue comprobada por medio de estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), realizados a diversos PPXs[®]. En la figura 3 se muestran los espectro RMN obtenidos para el di-p-xilileno y el poli-p-xilileno respectivamente. No se observa en el espectro del PPX picos que indiquen la existencia de entrecruzamiento. Las bandas marcadas con asterisco pueden deberse a la presencia de carbonos finales en las cadenas, pero no se atribuyen a cadenas entrecruzadas.

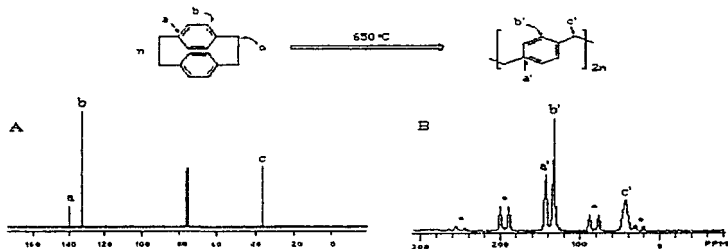


Figura 3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de a) di-p-xilileno y b) poli-p-xilileno.

En el espectro del poli-p-xilileno se observan únicamente bandas correspondientes a los grupos C-H y C-C, tanto del anillo de benceno como de la cadena principal. Los picos marcados con asterisco se deben a la presencia de carbonos finales.

Los PPXs también pueden obtenerse por medio de otras técnicas. La más parecida al proceso de deposición de vapor es la electrosíntesis de p-xileno, pero sólo se obtienen oligómeros con un rendimiento del 5 al 10%^{9,10}.

Otra técnica de obtención de los PPXs, es por condensación de Wurtz del α,α' -dicloro-p-xileno en presencia de sodio metálico utilizando dioxano como disolvente (Figura 4). El rendimiento de este método es de 80-90 % y los PPXs resultantes son difícilmente solubles en disolventes calientes como α -cloro-naftaleno y bifenil, no tienen un alto peso molecular (6000-25,000) y tienen muchas ramificaciones por lo cual sus propiedades físicas y mecánicas no son buenas¹¹.

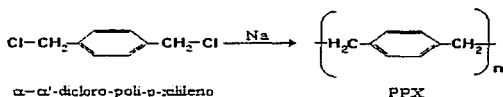


Figura 4. Producción de poli-p-xililenos por medio de síntesis de Wurtz.

Se ha reportado la síntesis de PPXs por condensación de alcanos dihalogenados utilizando catalizadores de Friedel-Crafts, con conversiones de 90 a 95 %¹².

Otra opción de síntesis es la reducción electroquímica de derivados dihalogenados del xileno, utilizando como disolvente dioxano o THF, cátodo de Pb o Hg y ánodo de carbón. El rendimiento puede ser de 60 a 95 %, pero se obtienen polímeros con alto nivel de entrecruzamiento¹³.

En resumen, existen varias técnicas para la obtención de PPXs; sin embargo, sólo el proceso de deposición de vapor ha sido implementado a nivel industrial. Esto último se debe a que los polímeros así sintetizados poseen propiedades que no pueden obtenerse por ningún otro de los procesos anteriormente mencionados y esto sumado a las ventajas del proceso mismo (buena conversión, temperaturas de pirólisis moderadas, ausencia de productos secundarios y no uso de disolventes) lo hace el más rentable para la comercialización de los PPXs.

1.2 Características del p-xilileno como monómero en el proceso de obtención de poli-p-xilileno.

1.2.1 Evidencia química de la existencia del p-xilileno.

Se ha demostrado que durante la pirólisis de los DPXs, dos enlaces $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ de la molécula de DPX se rompen para producir el monómero PX correspondiente. La formación de p-xilileno diyodado cuando se han adicionado vapores de yodo en la zona de condensación son la prueba experimental de este mecanismo⁵. Además cuando el dímero acetil-p-xilileno es pirolizado, es posible aislar dos diferentes productos poliméricos: poli(acetil p-xilileno) y poli-p-xilileno. Si sólo tuviera lugar el rompimiento de un enlace $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ dentro del DPX, se obtendría un copolímero de acetil-p-xilileno con p-xilileno, (Figura 5). Otro argumento que apoya este hecho, es la diferencia en las temperaturas de deposición de los PPXs con diferentes sustituyentes (ver tabla 1).

El rompimiento del DPX para formar PX también puede ocurrir en presencia de radiación UV o durante procesos de plasma¹⁴. El polímero resultante por este último método posee un espectro de infrarrojo semejante al obtenido por el proceso Gorham, sin embargo el espectro muestra una menor cantidad de cadenas no lineales, ramificadas y cruzadas. Además su solubilidad y baja temperatura de ablandamiento indican que por este proceso se obtienen polímeros de bajo peso molecular.

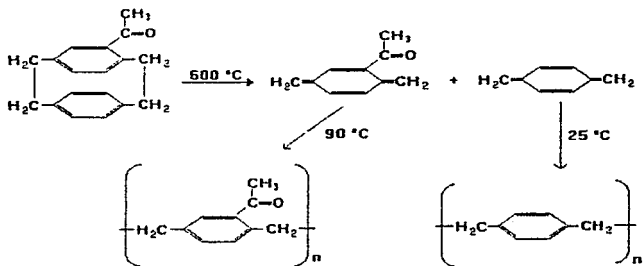
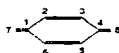


Figura 5. Evidencia química de la existencia del p-xilileno.

El esquema muestra como partiendo de d-acetil-p-xilileno, que es asimétrico, se pueden obtener dos diferentes p-xililenos y a partir de estos dos diferentes polímeros. Esto confirma la hipótesis del rompimiento de dos enlaces CH₂—CH₂ dentro de la molécula del dímero.

1.2.2 Propiedades del p-xilileno

Debido a la importancia del PX dentro del proceso de producción de los PPXs, su estructura y reactividad se han estudiado con interés. Los cálculos teóricos muestran que en el estado basal el PX tiene una estructura planar tetraolefínica y es diamagnético (singlete), mientras que en el estado excitado posee una estructura de tipo benzoica y es birradical (tripleto); estas estructuras se muestran a continuación^{15, 19}.



Estado basal



Estado excitado

Las diferencias energéticas entre estas dos estructuras es de sólo 12 kcal/mol. Las valencias libres evaluadas en los átomos de carbonos de los grupos CH₂ para las dos formas son cercanos a los encontrados para el radical benzil, y las evaluadas para los átomos de carbono dentro del anillo son comparables a las de compuestos aromáticos, como el bifenil. Por tanto, la molécula en el estado basal puede ser extremadamente reactiva y las adiciones de radicales libres a los grupos metileno pueden ocurrir fácilmente.

Los espectros infrarrojo (IR), ultravioleta (UV) y de resonancia electrónica (ESR), se han obtenido mediante la captura de vapores de PX sobre vidrio a temperaturas cercanas a -196 °C^{17, 18, 19}. Se han diseñado además análisis RMN del PX en THF a -80 °C y los estudios ESR de sólidos a -190 °C^{20, 21}. Todos los estudios espectrales

corroboran la estructura olefinica del PX. Un estudio por difracción de electrones a alta temperatura y en fase gas ha verificado también que la estructura carbónica es esencialmente olefinica (Figura 6)²¹. Los sustituyentes retirados del anillo y/o de los grupos metileno reducen la reactividad de la molécula de PX.

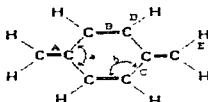


Figura 6. Estructura de una molécula de p-xilileno, obtenida por difracción de electrones.

Longitud de enlaces: C=C, A = B = 0.1381 ± 0.008 nm; C—C, C = 0.1451 ± 0.0007 nm; C—H, D = E = 0.1116 ± 0.0035 nm. Ángulos de enlace: a = 122.2 ± 3.7 °; b = 118.9 ± 1.9 °.

La química del PX ha sido estudiada ampliamente y sólo se mencionará que existe una gran cantidad de datos concernientes a su alta reactividad. El PX depositado a temperaturas de -196 °C polimeriza espontáneamente cuando es calentado y alcanza una temperatura de -100 °C. Además, el PX también polimeriza espontáneamente en soluciones diluidas a -78 °C⁷, bajo radiación UV tan suave como $\lambda = 360$ nm¹⁹; sin embargo se tienen diversos reportes de PXs que son estables. Uno de ellos indica que el $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetracloro-p-xilileno forma cristales en forma de aguja que son estables a -10 °C, hasta por un mes; otro informa que el $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetracloro-2-ciano-p-xilileno es estable en atmósfera de nitrógeno a -78 °C; y otro más confirma que el $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -hexacloro-p-xilileno

es estable a 0 °C, mientras que el percloro-p-xilileno es estable a temperaturas más altas que la ambiente y no polimeriza^{22, 23}.

Por otra parte, es conveniente hacer notar que la introducción de sustituyentes aceptores de electrones en el anillo benzénico o en los grupos metileno reduce la reactividad de los p-xililenos.

1.3 Mecanismo de polimerización.

El estudio del mecanismo de polimerización de los PPXs es de gran interés, no sólo desde el punto de vista químico sino también desde el punto de vista de los procesos de transporte y cristalización. Este último proceso es de suma importancia para comprender la estructura cristalina de los PPXs obtenidos por el proceso Gorham, por lo cual se profundizará en él más adelante.

1.3.1 Cinética del proceso de crecimiento de los recubrimientos

La polimerización de PPXs se efectúa mediante el mecanismo de radicales libres, a velocidades de polimerización (\dot{x}) típicas de 50 Å/s. Un estudio cinético del proceso mostró que la velocidad de polimerización depende de la temperatura del sustrato y que es proporcional al cuadrado de la presión parcial del monómero en la fase gas, es decir:

$$\dot{x} = k p^2$$

donde k es la constante de velocidad de reacción dada en Å/min (mmHg)² p es la presión parcial del monómero en la fase gas medida en mmHg. Esta ecuación es válida para el

intervalo de velocidades de polimerización de 100 a 250,00 Å/min, (Ver figura 7)²⁴.

Para el intervalo de -50 a 50 °C, otro grupo de investigación determinó que la constante de velocidad de reacción sigue la ecuación :

$$\log k = (1.36 \times 10^3 / T) - 5.0$$

donde T es la temperatura del sustrato en K y k es la constante de velocidad de reacción, esta ecuación es válida si la velocidad de reacción está dada en Å / min²⁵.

Por otro lado, la energía de activación del proceso de crecimiento del recubrimiento polimérico se ha estimado en -6.22 Kcal/mol. El signo negativo de la energía de activación indica que el crecimiento del recubrimiento disminuye al aumentar la temperatura.

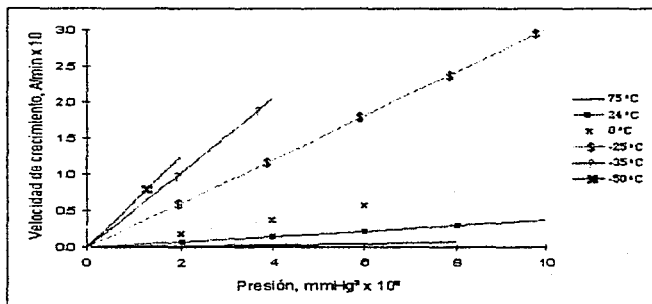


Figura 7. Velocidades de crecimiento para recubrimientos de PPX, a diferentes temperaturas de proceso.

Como todos los procesos de polimerización por radicales libres, la polimerización de poli-p-xilileno tiene tres etapas básicas : iniciación, propagación y terminación, estos serán tratados a continuación.

- **Iniciación**

En este paso, dos moléculas de PX reaccionan para formar un dímero birradical, el cual ha perdido la conjugación de los dobles enlaces. El calor de formación de este intermediario se ha determinado en 16.1 kcal/mol, superior a los de los monómeros iniciales²⁶. Esto indica que este paso no está favorecido energéticamente y que se destruyen más dímeros de los que se forman. Esto sumado a la concentración de la fase gaseosa impide que la polimerización se inicie en esta fase, debido a esto es necesario que el monómero gaseoso se transporte hasta la superficie del sustrato para ser absorbido. Una vez que la concentración aumenta en el sustrato, se promueve la formación de dímeros intramoleculares y este último proceso es el que da como resultado la formación de dímeros birradicales. Según Beach²⁶ demostró, los dímeros birradicales aceptan la unión de otra molécula de monómero formando trimeros birradicales que son más estables y que realmente inician la polimerización. Por tanto, el orden de la etapa de iniciación es tres, consumiéndose tres moléculas de monómero por cada unidad de repetición que se forme en el polímero, (Figura 8).

- **Propagación**

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

difunde y reacciona para la formación de los intermediarios que darán origen al polímero y provocarán el aumento de grosor de la misma. Sin embargo es necesario un flujo mínimo de monómero que se transporte de la fase gas a la superficie del sustrato para que la polimerización se realice y el recubrimiento aumente de grosor. La evidencia experimental muestra que el flujo neto de monómero es mucho menor que el calculado por medio de la teoría cinética (por dos o tres órdenes de magnitud), lo cual indica que hay moléculas de monómero que, después de un tiempo de permanecer en la fase en crecimiento, vuelven a evaporarse antes de reaccionar. Por esto se puede decir que el proceso de polimerización ocurre físicamente como un polímero que presenta dos fases: una parte sólida en la cual hay monómero disuelto y otra en crecimiento donde se efectúa la polimerización⁹. El grosor reportado para la zona en crecimiento es de 4 nm.

Dada la estrecha relación de la polimerización con el mecanismo de difusión, estos no pueden estudiarse por separado y no ha sido posible establecer un valor para la energía de activación (E_a) de este paso. Hasta el día de hoy sólo se han obtenido valores de E_a de polimerización de PX y uno de sus derivados en soluciones líquidas, los valores encontrados han sido 8.7 y 8.8 kcal/mol, respectivamente²². Estos valores son más altos que los encontrados para otras polimerizaciones que se efectúan por el mecanismo de radicales libres, tal como la del estireno (7.25 kcal/mol)²⁷. Es probable que los valores de E_a para cada PX sea menor y la razón de obtener un valor más alto es la diferencia de concentración del monómero en la solución y en el polímero en crecimiento. Por estudios de fotopolimerización de PX a bajas temperaturas se obtuvieron valores de E_a mucho menores para este paso: 1.5 kcal/mol en la región de -143 a -173 °C¹⁹.

Es conveniente hacer notar que controlando la temperatura de deposición o la

presión parcial del monómero, el consumo del mismo durante esta etapa puede ser mucho mayor que en la etapa de iniciación con lo que se obtienen polímeros de peso molecular más alto. Por tanto estos dos son los parámetros que se usan para controlar las propiedades del polímero sintetizado.

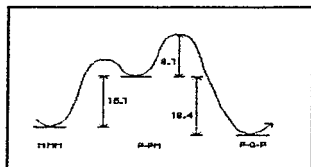
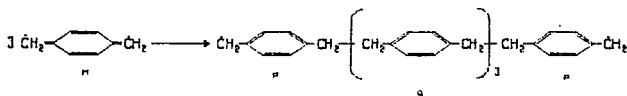


Figura 8. Polimerización de PPX (Etapa de Iniciación).

La figura muestra los pasos de la etapa de iniciación, se observa claramente la formación del trimero birradical que dará inicio a la polimerización. El cuadro inferior indica las diferentes energías de cada estructura, siendo la forma P-Q-P la más estable.

- Terminación

No hay datos publicados acerca del mecanismo de terminación. Se considera que la polimerización en fase sólida impide las recombinaciones inter e intramoleculares de los

centros activos, por tanto las cadenas terminan con centros aún activos y la terminación de la polimerización se debe a que estos centros activos ya no pueden entrar en contacto con el monómero lo que provoca que la fase en crecimiento desaparezca. Esto se ha corroborado por datos que indican la existencia de centros paramagnéticos en polímeros recién preparados: $0.5 - 0.1 \times 10^{-3}$ mol radical/mol de unidades repetidas en el polímero⁵.

1.3.2 Correlación de los procesos de cristalización y polimerización

Dada la dificultad que hay para distinguir los procesos de absorción, polimerización y cristalización durante la obtención de PPXs, la obtención de polímeros cristalinos ha llamado mucho la atención y ha llevado a diversos estudios para entender el fenómeno y proponer un mecanismo que lo explique.

Kubo y Wunderlich²⁸ estudiaron el proceso de cristalización durante la polimerización de los PPXs a diferentes temperaturas de la fase gaseosa. El intervalo de estudio fue de -196 a 200 °C. Ellos propusieron dos tipos de mecanismos que podrían explicar las estructuras encontradas en los PPXs del proceso Gorham. El primero era que la polimerización ocurría antes de la cristalización y el segundo que estos eran procesos simultáneos. De sus experimentos pudieron llegar al siguiente mecanismo propuesto:

1. En primer lugar el monómero es adsorbido en el sustrato.
2. Rápida iniciación de la polimerización debido a la alta disponibilidad del monómero.
3. Antes de terminar la polimerización la cristalización da comienzo, vía nucleación intramolecular en cadenas dobladas.

4. El crecimiento de los cristales ocurre a una velocidad determinada por la temperatura superficial del sustrato.

Se observó también que al exceder la temperatura de transición vítrea (T_g)¹ de estos polímeros, la velocidad del proceso de cristalización aumenta y la del proceso de polimerización disminuye. A temperaturas cercanas a 190 °C, se tiene que el monómero que se deposita sobre el sustrato no polimeriza y es absorbido como tal, al comenzar a calentar el sustrato los procesos de polimerización y cristalización llegan a ser simultáneos.

1.4 Copolímeros

Con la finalidad de aprovechar las excelentes propiedades de barrera de los PPXs y al mismo tiempo cambiar otras de sus características, se han realizado diversas experimentaciones para obtener copolímeros con diversas propiedades^{9, 28}.

La obtención de copolímeros de DPXs con diferentes sustituyentes puede hacerse con monómeros que han sido pirolizados juntos o bien separados y pueden obtenerse copolímeros diferentes con sólo variar la temperatura del sustrato (figura 9). Los copolímeros obtenidos así son lineales, solubles en solventes orgánicos (p.e. bifenilo) y forman películas amorfas muy transparentes.

Referente a la obtención de copolímeros con otro tipo de monómeros se tienen

¹ La temperatura de transición vítrea es aquella en la que el polímero pierde sus propiedades mecánicas y se comporta de manera semejante al hule.

reportes de síntesis de copolímeros del tipo fulareno-poli-p-xilileno²⁰. Se pueden obtener, además, copolímeros con monómeros vinílicos mediante la adición de estos en fase gas en la zona de deposición (figura 10). Sin embargo la obtención de estos copolímeros ha sido difícil, dada la alta reactividad de los intermediarios en la reacción de propagación lo que también impide que la composición de comonómero sea alta. Aún así, esto es posible mediante la elección del comonómero adecuado y del control de la temperatura de deposición²¹.

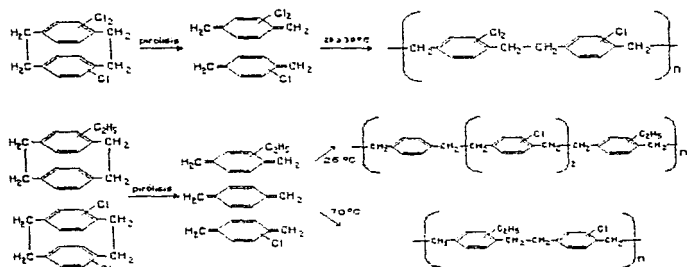


Figura 9. Obtención de copolímeros de poli-p-xililenos.

En esta figura se observa como pueden obtenerse diversos polímeros variando las materias primas iniciales y las temperaturas de deposición de los monómeros.

Para los copolímeros sintetizados a partir de monómeros vinílicos se ha observado que el mejor es el anhídrido maleico, el cual permite una concentración de

monómeros vinílicos de 35% a temperaturas de deposición de 25 a 30 °C. El copolímero obtenido de esta forma presentó una estructura de bloques, en la cual se presenta un bloque de PX y otro bloque del copolímero tal como se observa en la figura 10. Por otro lado se observó que este copolímero aumenta su volumen en acetona, cloroformo y soluciones alcalinas. La temperatura de transición vítrea reportada para este polímero fue de 98 °C.

Cuando el comonómero utilizado fue estireno la temperatura de deposición registrada fue menor de -80 °C, se obtuvieron películas frágiles y opacas y los copolímeros sintetizados fueron amorfos.

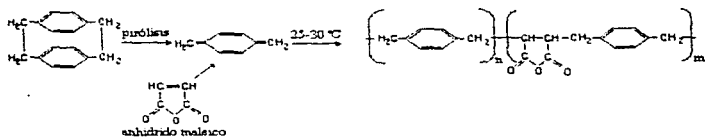


Figura 10. Obtención de copolímeros de PPXs con monómeros vinílicos.

La ilustración muestra claramente que el copolímero tiene una estructura de bloques, cuando se utilizan comonómeros del tipo vinílico para su síntesis.

CAPITULO II
EL DI-P-XILILENO COMO MATERIA
PRIMA PARA LA SINTESIS DE
POLI-P-XILILNENOS

CAPÍTULO II. EL DI-P-XILILENO COMO MATERIA PRIMA PARA LA SÍNTESIS DE POLI-P-XILILENOS.

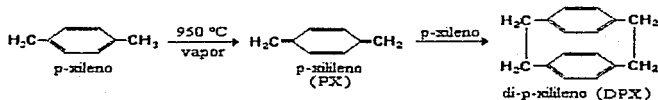
II.1 Obtención del di-p-xilileno

II.1.1 Rutas de síntesis del di-p-xilileno

El di-p-xilileno (DPX) puede sintetizarse de diversa formas, todas ellas tienen en común una misma estrategia: el p-xilileno se genera con un flujo controlado en un medio diluido, de tal forma que la conversión al dímero se favorece sobre la conversión a polímero. Sin embargo sólo hay dos rutas que son usadas industrialmente: la obtención por pirólisis directa del p-xileno y la eliminación de Hofmann⁹.

- Síntesis por pirólisis directa del p-xileno

El primer paso es la deshidrogenación mediante pirólisis del p-xileno. Esto se hace en presencia de vapor a una temperatura de 950 °C para obtener p-xilileno. Este último cambia a DPX cuando se enfría por inmersión en p-xileno. El esquema de síntesis se muestra a continuación.



Durante el proceso, el p-xileno se recicla al reactor. La eficiencia y conversión del proceso son satisfactorias. Sin embargo existen aún parámetros que optimizar entre los que se incluyen: cambios en el disolvente, establecimiento del tiempo óptimo de residencia, velocidad del vapor, presión de operación durante la pirólisis, el diseño y construcción de equipo novedoso y el uso de aleaciones especiales que soporten el ambiente altamente corrosivo de la reacción.

• Eliminación de Hofmann

Esta ruta puede llevarse a cabo en muchas versiones, en equipo más convencional y en condiciones de operación menos drásticas que el proceso anterior. El PX se genera por una eliminación 1,6-Hofmann de una amina del hidróxido de p-metilbenziltrimetilamonio en presencia de una base (Figura 11).

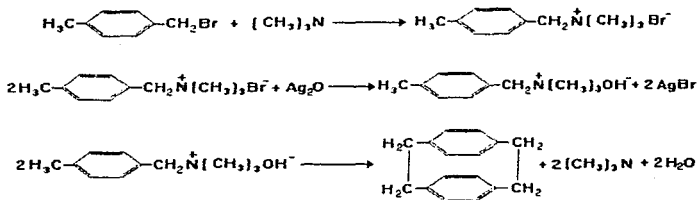


Figura 11. Síntesis de DPX por medio de eliminación de Hofmann.

La conversión obtenida por esta ruta es de entre 17 y 19 %. La conversión a DPX puede aumentar en 50% en presencia de un inhibidor de la polimerización, tal como fenotiazina.

El rendimiento de la eliminación puede aumentar en 28% si se realiza en presencia de un compuesto de cobre o hierro soluble en agua³⁰. Además se han reportado mejoras de hasta un 50% en la reacción cuando esta se realiza en presencia de cetonas³¹.

Se han reportado conversiones del 56% cuando se realiza la eliminación del yoduro de p-trimetilililmetilbenziltrimetilamonio en presencia de fluoruro de tetrabutilamonio³². Sin embargo, las materias primas son costosas y difíciles de conseguir.

Las especies cloradas DPXC y DPXD se obtienen a partir del DPX. Para obtener la extensión deseada de la cloración se controlan las condiciones para favorecer la cloración del anillo aromático y no la del grupo metilo. Aún así los productos de la cloración son mezclas de DPX, cloro DPX, dicloro DPX, tricloro DPX y tetracloro DPX y los posibles isómeros de cada uno⁹.

Se han reportado síntesis de dicloro y tetracloro DPX a través de la eliminación 1,6 de Hofmann del hidróxido de p-metilbenziltrimetilamonio, (figura 12). Para el caso del DPXC, la conversión obtenida por este método es de 30 %³³. En presencia de cetonas aumenta a 50 %³².

Aunque el DPXC y el DPXD preparados por cloración del DPX son mezclas complejas, la distribución de homólogos en el monómero resultante es considerablemente menor. Por esto el DPXC, cuando es pirolizado, produce monocloro PX, el cual es

acompañado por cantidades considerables de PX y dicloro PX. El polímero resultante, el Parileno C, en consecuencia contiene un promedio de un cloro por unidad repetida. Sin embargo, contiene cantidades significativas tanto de unidades no cloradas como dcloradas.

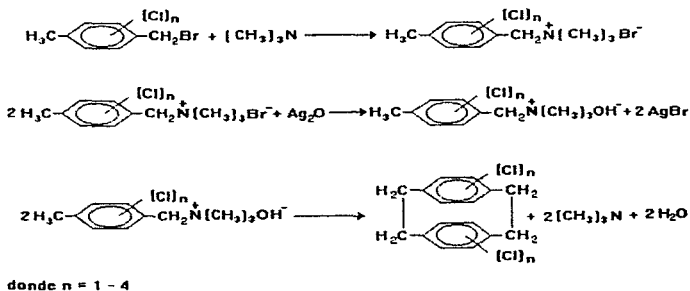


Figura 12. Síntesis de derivados del di-p-xilileno.

II. 1.2 Purificación del di-p-xilileno

Como ya se mencionó anteriormente, la síntesis del di-p-xilileno por cualquiera de los métodos da como resultado una mezcla de DPX con p-xileno y polímero. Debido a la

alta cristalinidad del DPX y a que el material polimérico resultante es insoluble en xileno, el mejor método de purificación del dímero es por recristalización de xileno.

En lo referente a las especies cloradas es necesario además, mantener la uniformidad en las sustituciones de cloro del producto. El objetivo principal de la purificación es remover residuos insolubles y componentes que contengan cloro del lado de la cadena alifática⁹.

II.2 Propiedades del di-p-xileno

Los DPXs son compuestos altamente estables. Todos son sólidos cristalinos con una solubilidad limitada en hidrocarburos. A 140 °C su solubilidad en xileno es de sólo 10%. El DPXC es más soluble en solventes alifáticos, por ejemplo en cloruro de metileno a 25 °C es soluble en 10%. En comparación el DPX tiene sólo una solubilidad el 1.5% en el mismo solvente. Los puntos de fusión y las densidades de estos dímeros se dan en la tabla 3⁹.

Según los análisis de rayos X, los anillos aromáticos en la molécula de DPX están colocados uno sobre otro lo que provoca una deformación de los ángulos y longitudes de unión dentro de la molécula. Las distancias reportadas entre los carbonos orto y para del anillo no son iguales (3.09 y 2.75 Å, respectivamente) y las longitudes del enlace $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ es de 1.63 Å³⁴. Esta distancia es más grande que la encontrada en compuestos alifáticos 1.54 Å). La energía que provoca la deformación fue cuantificada experimentalmente en 31 kcal/mol mediante la determinación de la entalpía de formación

a través de medidas del calor de combustión²⁵. La liberación de esta energía de deformación es sin duda la razón principal del buen desempeño del paraciclofano dentro del proceso Gorham.

Dímero	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
DPX	284 (descomposición)	1.22
DPXC	140 - 160	1.30
DPXD	170-195	1.45

Tabla 3. Propiedades de paraciclofanos.

CAPITULO III
PROPIEDADES DE LOS
POLI-P-XILILENOS

CAPÍTULO III. PROPIEDADES DE LOS POLI-P-XILILENOS.

III.1 Propiedades físicas y químicas

Los PPXs son polímeros altamente cristalinos, sin embargo esta cristalinidad depende del tipo de sustituyentes en el anillo benzénico. El poli-p-xilileno y sus derivados halogenados son polímeros muy cristalinos (tienen un grado de cristalinidad cercano a 60%), mientras que el poli-metil-p-xilileno y el poli-etil-p-xilileno poseen una menor cristalinidad y el poli-butil-p-xilileno es amorfo a temperatura ambiente^{5,7}. Los PPXs de alta cristalinidad conservan su integridad física a temperaturas cercanas a su punto de fusión.

Los movimientos en la cadena polimérica de los PPXs son muy restringidos; sin embargo, al recalentarse pueden reorganizar su estructura, con lo cual su cristalinidad aumenta.

Se tienen diversos reportes del valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los PPXs, sin embargo los valores establecidos varían de un grupo de investigación a otro. Los últimos datos reportados por grupos de investigación informan de una T_g de 13 °C para el Parileno N³⁶; mientras que Gorham reporta, para los PPXs altamente cristalinos, temperaturas de transición vítrea de entre 60 y 90 °C⁹. Para los poli-p-xililenos alquilsustituídos los valores estimados de T_g son cercanos a la temperatura ambiente.

El PPX existe en dos formas cristalinas: α y β (Figura 13). El tipo de estructura que tenga el polímero, depende de la temperatura a la cual se encuentre el sustrato en el que se deposita. La estructura α se observa en PPXs que se han depositado sobre sustratos con temperatura superficial en un rango de -17 °C a 26 °C. Más allá de este rango la

estructura es del tipo β , sin embargo en temperaturas cercanas a los límites, se tienen mezclas de ambas estructuras³⁹. Por otra parte la temperatura también influye fuertemente en la extensión de la cristalinidad dentro del polímero.

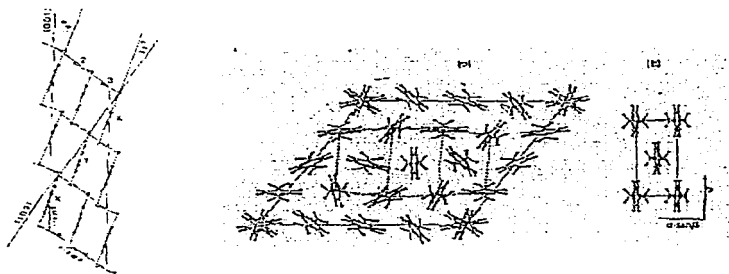


Figura 13. Proyecciones a lo largo del eje de la cadena de cristales de PPX.

a) estructura cristalina β y b) estructura cristalina α .

La estructura cristalina de la forma α es monoclinica, con parámetros $a = 5.92 \text{ \AA}$, $b = 10.64 \text{ \AA}$, c (eje de cadena) $= 6.55 \text{ \AA}$ y $\beta = 134.7^\circ$. Cada celda contiene dos unidades de repetición (centradas en la base) y la densidad observada fue de 1.180 g/cm^3 . Los anillos fenileno son paralelos entre si y el ángulo entre el plano del grupo fenileno y el grupo $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ es 90° ³⁷.

⁴ Fuente: referencia 38

Los cristales β , poseen una estructura trigonal; las dimensiones de una celda son $a=20.52$ Å, c (eje de cadena)= 6.58 Å y $\gamma=120^\circ$. Tienen 16 unidades de repetición por unidad de celda y una densidad de 1.158 g/cm³. Además, se ha encontrado que la forma β es polimorfa: existen las formas β_1 y β_2 ^{36,39}.

Las transiciones $\beta \rightarrow \beta_1$, $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ ocurren por rotación de las cadenas poliméricas alrededor de sus propios ejes. Tales transiciones son reversibles y se presentan en temperaturas mayores de 200 °C. La única diferencia entre la forma β_1 y β_2 es la orientación de las cadenas o de las moléculas de las mismas³⁶.

La estructura cristalina α puede cambiar a la forma β , ya sea por calentamiento o por deformaciones dentro de la cadena. La transición inversa está impedida cinéticamente, aunque se tiene información de que ha ocurrido durante la cristalización de soluciones y durante el sobrecalentamiento de cristales β ⁴⁰.

Diversos grupos de investigación³⁶⁻⁴⁰ han hecho pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para determinar las diferentes transiciones de estos polímeros. Aún cuando los resultados no han sido concluyentes, los resultados encontrados por Isoda, et. al. son de gran interés, ya que determinaron las diversas transiciones ocurridas en polímeros con estructura inicial diferente. Los termogramas obtenidos se muestran en la figura 14³⁶.

El primer estudio de DSC realizado por Isoda, fue hecho a una muestra de PPX con estructura inicial α . A 285 °C se presentó la primera transición que se consideró podría ser $\alpha \rightarrow \beta_2$. A 300 °C se observó cambió en la línea base debido a cristalización y finalmente se observó un último cambio debido a la fusión. El segundo estudio se hizo recalentando la muestra anterior a 398 °C para obtener la estructura β . Con esta muestra

se observaron las siguientes transiciones: a 223 °C $\beta \rightarrow \beta_1$, a 292 °C $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ y a 430 °C $\beta_2 \rightarrow$ fusión.

Por otra parte, Miller y sus colaboradores consideraron importante determinar los parámetros termodinámicos de cada una de las transiciones cristalinas observadas en el PPX. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.⁴⁰

Cristal α a baja temperatura

$$504 \text{ K} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 5,0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = 9,9 \text{ J/K mol} \end{array} \right.$$

Cristal β_1 a alta temperatura

$$560 \text{ K} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 1,5 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = 2,7 \text{ J/K mol} \end{array} \right.$$

Cristal β_2 a alta temperatura

$$700 \text{ K} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 10,0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = 14,3 \text{ J/K mol} \end{array} \right.$$

fusión
seguida de descomposición

Tabla 4. Parámetros termodinámicos para cada transición cristalina de PPX.

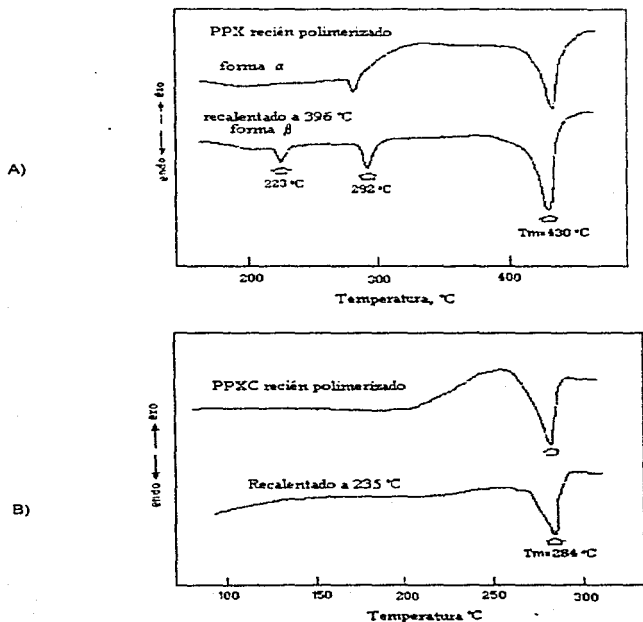


Figura 14. Estudios de DSC de a) poli-p-xilileno y b) poli-cloro-p-xilileno

III.2 Propiedades mecánicas^b

Aún cuando las propiedades de los PPXs están en el mismo rango de las de otros polímeros cristalinos, estas pueden variar significativamente con el paso del tiempo. Esto se debe a que la cristalinidad en el polímero también aumenta al pasar el tiempo provocando variaciones en propiedades tales como el % de elongación antes del rompimiento, el módulo de tensión^c y la resistencia a la tensión.

Los PPXs poseen una baja elongación debido a su alta cristalinidad. Las excepciones son el poli-cloro-p-xilileno, el poli-metil-p-xilileno y el poli-etil-p-xilileno que exhiben elongaciones antes del rompimiento en excesos de 200% para películas de 1-2 mm de grosor (ver tabla de propiedades mecánicas en esta sección). La variación de la rigidez de los PPXs con la temperatura se muestra en la figura 15⁹.

Las propiedades mecánicas exhibidas por los PPXs, también varían dependiendo de los valores de los parámetros durante el proceso de deposición de vapor. Se ha encontrado que las mejores propiedades mecánicas se obtienen cuando la polimerización se realiza entre 0 y 30 °C, con una temperatura de sublimación del dímero entre 120 y 140 °C⁴¹.

^b Las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, de barrera y de superficie de los PPXs se muestran en las tablas incluidas en cada apartado.

^c El módulo tensión es la fuerza necesaria para deformar permanentemente un material, ya sea por estiramiento o torsión.

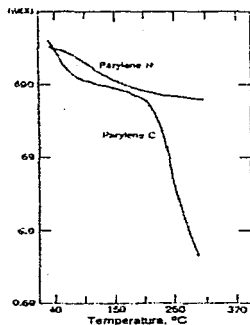


Figura 15. Variación de propiedades mecánicas de PPXs respecto a la temperatura.

PROPIEDAD	1.11	1.29	—	1.42	—	—	—
Densidad, g/cm ³	1.11	1.29	—	1.42	—	—	—
Índice de refracción, n ^D , a 20 °C	1.661	1.639	—	1.669	—	—	—
Módulo de tensión, GPa a 20 °C	2.4	3.2	2.8	2.8	3.0	2.8	1.2
Fuerza de tensión, MPa	0.17	0.17	0.14	0.17	0.14	0.007	0.0007
Tensión de ruptura, MPa	45-63	70-91	56	42-75	61	67	77
Tensión de ruptura, MPa	42	55	—	60	—	—	—
% de elongación al rompimiento	30-200	200	30	10	10	230	275
Coefficiente de fricción:							
Estático	0.25	0.29	—	0.35	—	—	—
Dinámico	0.25	0.29	—	0.31	—	—	—

III.3 Propiedades eléctricas

Como se mencionó en un principio, los poli-p-xililenos tienen gran aplicación en electrónica. Esto se debe a sus excelentes propiedades, entre las que destaca una constante dieléctrica baja^d. Por otro lado poseen una alta resistividad debido a que están libres de impurezas iónicas o residuos de catalizador. Tienen poca afinidad al agua atmosférica lo cual se traduce en una alta resistividad superficial. Poseen un bajo factor de disipación^e, probablemente gracias a su gran simetría y naturaleza no polar^f.

PROPIEDADES							
Constante dieléctrica							
60 Hz	2.65	3.15	—	2.84	—	—	—
1 kHz	2.65	3.10	—	2.82	—	—	—
1 MHz	2.65	2.95	—	2.80	—	—	—
Factor de disipación							
60 Hz	0.0002	0.020	—	0.004	—	—	—
1 kHz	0.0002	0.019	—	0.003	—	—	—
1 MHz	0.0002	0.013	—	0.002	—	—	—
Fuerza dieléctrica^f, MV/m							
	235	185	—	—	—	—	—

^d La constante dieléctrica es una medida de la polaridad del medio. Por ejemplo, el agua tiene una constante dieléctrica de 80 y el clorobenceno de 5.94 a 20 °C.

^e El factor de disipación es un valor que indica que tanta energía eléctrica puede disipar un material en forma de calor.

^f La fuerza dieléctrica es el máximo campo eléctrico que un aislante puede resistir sin descomponerse.

III.4 Propiedades térmicas

Varios grupos de investigación se han dado a la tarea de estudiar las propiedades térmicas de los PPXs y sobre todo la resistencia que estos tienen a la degradación tanto térmica como oxidativa⁴³⁻⁴⁴.

En lo referente al estudio de la estabilidad oxidativa de estos polímeros se han reportado datos referentes al poli-p-xilileno y a poli-fluor-p-xilileno. El primero se degrada a una temperatura entre 280 y 320 °C, mientras que el segundo comienza a oxidarse a temperaturas de 500 °C.

Por otro lado, Baker y sus colaboradores⁴² realizaron experimentos enfocados a incrementar la vida útil de estos polímeros en ambientes oxidantes. Su investigación se enfocó al poli-cloro-p-xilileno y consistió en el uso de aditivos que disminuyeran la oxidación del polímero. Los resultados de la experimentación se dan en la tabla 5.

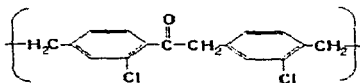
T, °C	Tiempo	
80	11 años	58 años
90	1.5 años	8 años
100	10 meses	55 meses
115	42 días	250 días
150	22 horas	130 horas

Tabla 5. Vida útil de Poli-cloro-p-xilileno en aire.

En cuanto a la destrucción térmica de los PPXs, estos al descomponerse forman oligómeros entre los que una gran fracción son tetrámeros y pentámeros. Además se ha reportado la presencia de grupos estilbeno y la ruptura predominante en las cadenas es la del enlace CH_2-CH_2 .

Los estudios de análisis termogravimétrico, realizados en atmósferas de nitrógeno y argón, proporcionaron los siguientes datos: a temperaturas de 120-300 °C se detectó una pérdida de peso debida a las impurezas presentes en las muestras y a grupos de bajo peso molecular. A temperaturas de 450 °C, se tuvo un cambio de peso mayor para el poli-p-xilileno y a 530 °C para el poli-trifluor-p-xilileno.

Nowlin y colaboradores⁴³ realizaron estudios de estabilidad térmica oxidativa de poli-p-xilileno (PPX), poli-monocloro-p-xilileno (PPXM) y poli-dicloro-p-xilileno (PPXC). Encontraron que el PPX y PPXM conservan sus propiedades mecánicas aún con altos niveles de oxígeno adicionado, sin embargo las conservan a temperaturas menores de 100 °C lo cual limita sus aplicaciones. El estudio de los espectros IR y Raman sugiere que la oxidación toma lugar en toda la muestra y no sólo en la superficie. La estructura resultante del proceso es



PROPIEDAD	poli- p-xilileno	poli- (cloro- p-xilileno)	poli- (dicloro- p-xilileno)	poli- (tricloro- p-xilileno)	poli- (cloro- p-xilileno)	poli- (trinitro- p-xilileno)	poli- (nitro- p-xilileno)
Punto de fusión, ° C	420	290	270	380	270	210	170
Coefficiente de expansión lineal a 25 ° C, K ⁻¹ (10 ⁻⁵)	6.9	3.5	—	—	—	—	—
Conductividad térmica a 25 ° C, kW/m K	12	8.2	—	—	—	—	—
Calor específico a 25 ° C, J/ g K	1.3	1.0	—	—	—	—	—

III.5 Propiedades de superficie

Algunos grupos de investigación⁴⁴ realizaron estudios de películas de PPXs tratados con plasma, a fin de determinar como se afectaban las propiedades superficiales de estos polímeros con el tratamiento. Los plasmas utilizados fueron de O₂, N₂, Ar y He. Los resultados obtenidos permitieron concluir que el tratamiento con plasma de helio y argón a películas de PPX, PPXC y DPPXC, disminuyen la tensión superficial de estos polímeros inmediatamente después del tratamiento aunque el valor aumenta con el tiempo pero sin alcanzar el valor anterior al tratamiento.

Al realizar estudios de espectroscopia IR para el poli-cloro-p-xilileno, se observó que no hubo presencia de bandas nuevas pero la intensidad de las ya existentes cambió, lo cual se interpretó como una pérdida de átomos de cloro de los anillos aromáticos.

Otra conclusión de esta investigación fue que el tratamiento con plasma de helio y argón mejoran la adhesión de los PPXs.

PROPIEDADES DE SUPERFICIE

Permeabilidad a gases a 23 °C, amom/Pasm :							
N ₂	15.4	2.0	0.2	9.0	—	5.3	29.9
O ₂	78.4	14.4	7.9	59-64	29.9	18.9	167
CO ₂	429	15.4	13.2	26.0	101	88	629
Transmisión de vapor de agua. g x 10 ¹¹ /Pasm	0.12	0.4	0.02	0.02	1.35	0.05	0.19

III.6 Aplicaciones^{8,9,45}

Los poli-p-xililenos tienen aplicaciones diversas, entre las principales se encuentran:

- Encapsulamiento de materiales peligrosos tales como reductores, oxidantes, metales alcalinos y sus hidróxidos.
- Aislamiento de materiales sensibles a la humedad.
- Membranas de separación de líquidos y gases.
- Protección y aislamiento de circuitos y ensamblajes de partes electrónicas.
- Recubrimiento de equipo médico.
- Preservación de libros y documentos.
- Preservación de piezas de museo.
- Son usados como material dieléctrico en capacitores de alta calidad.

CAPITULO IV
LOS POLI-P-XILILENOS COMO BASE
PARA MATERIALES CON CÚMULOS
METÁLICOS

CAPÍTULO IV. LOS POLI-P-XILILENOS COMO BASE PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES CONTENIENDO CÚMULOS METÁLICOS.

IV.1 ¿ Qué es un cúmulo metálico ?

En la actualidad el objetivo de la investigación en materiales es principalmente uno: el mejoramiento de los materiales ya existentes mediante la modificación de su estructura. En cuanto a los polímeros, en los últimos años se ha investigado como cambiar sus propiedades ya sea mediante la formación de copolímeros o por la adición de sustancias a la matriz polimérica. Esta última técnica ha llamado la atención dado que los materiales adicionados no necesariamente son orgánicos y hoy en día se investiga fuertemente en la adición de metales.

Los cúmulos metálicos son los materiales que más han llamado la atención para este fin. Estos cúmulos son agregaciones de átomos metálicos y se describen como el estado intermedio entre el átomo solo y el metal como tal ⁴⁶. Además tienen propiedades únicas que no se observan ni en los metales ni en los átomos.

Los metales de los grupos 1a y 1b son los que permiten la obtención de cúmulos de casi cualquier tamaño, pero se tienen reportes de cúmulos obtenidos de otros metales ^{47, 47, 48}.

Los cúmulos metálicos tienen aplicaciones en óptica y electrónica, además son usados como catalizadores con mejores resultados que los catalizadores metálicos convencionales.

La obtención de cúmulos metálicos puede hacerse por dos grandes rutas: Por dispersión del metal o por la agregación de átomos.

Toshima reporta en su trabajo⁴⁶ la obtención de cúmulos por la primera ruta. Para esto se realizó la reducción simultánea de dos iones metálicos diferentes en presencia de poli (N-vinil-2-pirrolidona) usando alcohol como agente reductor. Las dispersiones obtenidas tuvieron una estrecha distribución de tamaños y fueron estables a temperatura ambiente.

Por otro lado Schumacher⁴⁷ siguió la segunda ruta para la obtención de cúmulos metálicos. La técnica utilizada fue la vaporización del metal a altas temperaturas (2000 °C). Estos vapores se alimentan por una boquilla a una cámara en la cual se ha hecho vacío, al salir de la cámara los vapores se depositan formando los cúmulos. Con este método se pueden obtener cúmulos de diversos tamaños dependiendo del tiempo que los vapores permanezcan en la cámara.

En la actualidad la teoría aún esta lejos de entender totalmente los cúmulos metálicos, sin embargo se han estudiado ampliamente y se ha observado que las propiedades que presentan están determinadas por el tamaño del cúmulo. Se tiene conocimiento de dímeros de metales nobles y estos se cree son agregados que no presentan enlaces químicos. Por otro lado, el término "cúmulo" se usa por consenso a trimeros de átomos metálicos. Estos trimeros los forman todos los metales alcalinos y son muy estables.

IV.11 Sistemas polímero-metal

Varios grupos de investigación han hecho experimentaciones para modificar las propiedades de polímeros por introducción de cúmulos metálicos a la matriz polimérica.

La principal dificultad a la que se han enfrentado es la separación y/o la agregación de los cúmulos dentro de la matriz polimérica y, por tanto, del tamaño de los mismos. Para evitar esto han recurrido a diversas técnicas:

- Síntesis electroquímica de cúmulos estabilizados con surfactantes⁵⁰,
- Formación in situ de cúmulos metálicos en los segmentos polares de copolímeros y
- Deposición de vapores metálicos.

Esta última técnica es la utilizada por los investigadores que experimentan con poli-p-xililenos, por lo que nos enfocaremos a ella.

IV. II. I Obtención de sistemas polímero-metal utilizando los poli-p-xililenos como matriz polimérica

Existen dos grandes métodos para la obtención de cúmulos metálicos dentro de matrices poliméricas:

- Método de introducción del metal en la fase polimérica: Este método es empleado en los casos en que hay una alta movilidad en la fase polimérica, por esto mismo requiere que el metal no forme complejos con el polímero. La distribución de tamaños obtenida por este método es muy amplia.
- Método de introducción del metal en el monómero seguido de polimerización: Se emplea en polimerizaciones en estado sólido, puede haber presencia de complejos los cuales se destruyen al realizarse la polimerización. Los procesos de destrucción de

complejos, separación de cúmulos y fijación de estos son simultáneos. Esto último lleva a una distribución de tamaños más estrecha que en el método anterior. Otra ventaja de este método es que se pueden obtener estructuras más vanadas dado que puede incluirse el metal en la cadena polimérica principal.

Dadas las características del proceso de producción de los poli-p-xililenos, el método de introducción del metal en el monómero es el adecuado para obtener sistemas polímero-metal usando estos polímeros como matriz polimérica.

Diversos grupos de investigación^{51, 52} se han dado a la tarea de obtener sistemas metal-poli-p-xilileno utilizando técnicas que permitan una mejor distribución de tamaños de los cúmulos dentro de la matriz polimérica, además de evitar la separación de fases antes mencionada. Para lograrlo se han enfocado a investigar la obtención de estos materiales utilizando el método de introducción del metal en el monómero a temperaturas de nitrógeno líquido (síntesis criogénica de materiales conteniendo cúmulos metálicos). Mediante esta técnica ha sido posible la síntesis de sistemas Ag-poli-cloro-p-xilileno y Mg-poli-p-xilileno que presentan una mejor estabilidad térmica que los poli-p-xililenos simples, pero no una mejor resistencia a la oxidación⁵³.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Con base en la información discutida y de acuerdo a los objetivos planteados anteriormente se tienen las siguientes conclusiones:

- El proceso de producción de poli-p-xililenos es un proceso único dadas sus características: conversión total del reactivo al producto, ausencia de productos secundarios, no se utilizan disolventes y es un proceso limpio.
- Los poli-p-xililenos obtenidos por el proceso Gorham presentan las siguientes propiedades: alta linealidad, alto peso molecular, gran solubilidad en disolventes a temperaturas por debajo de 250 °C, alta cristalinidad y excelentes propiedades de barrera.
- El proceso de difusión tiene un papel muy importante dado que el proceso de polimerización es en estado sólido y se requiere del transporte del monómero gaseoso hasta la superficie del sustrato y hasta los centros activos.
- El proceso de cristalización ocurre inmediatamente después del proceso de polimerización y da comienzo en las cadenas que contienen dobles. A temperaturas de nitrógeno líquido los dos procesos llegan a ser simultáneos (calentamiento previo).
- Los di-p-xililenos poseen una alta energía de torsión que los hace altamente reactivos y excelentes materias primas para la obtención de poli-p-xililenos.
- Debido a sus buenas propiedades de superficie, los poli-p-xililenos tienen su principal aplicación como recubrimientos.

CONCLUSIONES

- Las características únicas del proceso de deposición de vapor, permite que estos polímeros sean idóneos para utilizarse en la obtención de nuevos materiales conteniendo cúmulos metálicos.
- Los cúmulos metálicos son agregaciones de átomos metálicos y se consideran un estado entre el átomo y el metal; poseen alta reactividad y sus propiedades difieren de las observadas en el átomo y el metal. Estas propiedades están determinadas por el tamaño del cúmulo.
- El método más utilizado para la obtención de sistemas metal-poli-p-xilileno es el de "Introducción del metal en el monómero seguida de polimerización".
- A la fecha los sistemas obtenidos son Ag-poli-p-xilileno y Mg-poli-p-xilileno, los cuales presentaron buenas propiedades térmicas.
- El campo de los nuevos materiales está en desarrollo y aún no se ha comercializado ningún sistema polímero-metal.

*REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

VI. BIBLIOGRAFIA

- ¹ M. Szwarc, *Discussions Faraday Soc.*, **2**, 46 (1947).
- ² L.A. Errede, M.Q. Szwarc, *Rev. Chem. Soc.* **12**, 301(1958).
- ³ Patente USA N° 3280202, (1966).
- ⁴ H.G. Gilch, *Angew Chem*, **77**, 13, 592 (1965).
- ⁵ Gorham, William F. J. *Polym. Sci. A-1*, **4**, 3027-3039 (1966).
- ⁶ Alexandrova, L. and Vera-Graciano, R. In *Polymeric Materials Encyclopedia*, **9**, 7180 (1996).
- ⁷ Kardash, I.E.; Pebalk, A.V.; Pravednikov, A.N. *Chemistry and Application of Poly(p-xylylenes)*, *Rev., Uspehi Khimii, Ser. Khim.i Tekhnol. Vysokomol. Soed., Itogi Nauki y Tekhniki, VINITI, Akad. Nauk. SSSR*, 1984, **119**, 66.
- ⁸ Loy, D. A., et al. *Macromolecules* **28**, (1995) 5799-5803.
- ⁹ V.V. Korshac; S.L. Sosin. *Vysokomolek Soedin*, **7,2**, 232-238 (1965).
- ¹⁰ C.J. Brown; A.C. Farthing. *Quart. Rev.* **12**, 4, 301-320 (1958).
- ¹¹ E.P. Mechnikova; A.A. Vansheid; M. G. Krakovyak; L.V. Kuhareva. *Vysokomolek. Soedin (USSR)*, **2**, 9, 1383-1390 (1960).
- ¹² M. Lovu; E. Tudorache. *Makromol. Chem.* **166**, 51-56 (1973).
- ¹³ H.G. Gilch. *J. Polymer Sci. A-1*, **4**, 6, 1351-1357 (1966).
- ¹⁴ M. Inoue; H. Fujioka; T. Soriyata; T. Tanaka. *ACS Polym. Preprints*, **28**, 2, 33 (1987).
- ¹⁵ C.A. Coulson. *Disc. Far. Soc.* **2**, 36 (1947).
- ¹⁶ Montgomery, L.K.; Huffman, J.C.; Jurczack, E.A.; Grendze, M.P.J. *Am. Chem. Soc.* **108**, 6004 (1986).

- ¹⁷ Pearson J.M.; Six, H.A.; Williams D.J.; Levy M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5034 (1971).
- ¹⁸ Alexandrova L.N.; Shundina L.V.; Gerasimov G.N.; Kardash I.E. *Polym. Sci. USSR* **35**, 4, 435 (1993).
- ¹⁹ Pebalk A.V.; Kardash I.E.; Pravednikov A.N. *Vysokomolec. Soed. USSR* **23A**, 4, 1926 (1981).
- ²⁰ Williams D.J.; Pearson J.M.; Six, H.A.; Levy M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1436 (1970).
- ²¹ Errede, L.A.; Hoyt J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 436 and 5218 (1960).
- ²² Iwatsuki S.; Kamiya H.; *Macromolecules* **7**, 6, 732 (1977).
- ²³ Iwatsuki S.; Inoue K.; *Macromolecules* **10**, 1, 58(1977).
- ²⁴ Canon F.E.; Valley D.J.; Loeb W.E. *IEEE Trans. Parts Mater. Packag. PMP-1*, **1**, 54 (1965).
- ²⁵ Kubo S.; Wunderlich B. *J. Polym. Sci.*, **10**, 1949 -1966 (1972).
- ²⁶ Beach, William F. *Macromolecules*, **11**, N° 1, (1978).
- ²⁷ Bagdasaryan C.S. In *Radical Polymerization Theory*, Moscow, Nauka USSR, 1966.
- ²⁸ Gaynor, Justin F.; Senkevich J. Jay and Desu Seshu B. *J. Mater. Res.*, **11**, 7 (1996).
- ²⁹ Baum, Rudy. *Chem. & Eng. News*, **71**, 47 (1993).
- ³⁰ Pat. Eur. 220,744 (6 mayo 1987).
- ³¹ Pat. Eur. 226,255 (30 julio 1985).
- ³² Y. Ito, S Miyata, M Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **46**, 1043 (1981).
- ³³ Pat. Eur. 220,744 (6 mayo 1987).
- ³⁴ C.J. Brown, *J. Chem. Soc.* 3265 (1953).
- ³⁵ R.H. Boyd, *Tetrahedron* **22**, 119(1966).

- ³⁶ D.E. Kirkpatrick, B. Wunderlich, *Makromol. Chem.* **186**, 2595 (1985).
- ³⁷ Seiji Isoda, Akiyoshi Kawaguchi, and Ken-Ichi Katayama, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 669-679 (1984).
- ³⁸ S. Isoda, M. Tsuji, M. Ohara, A. Kagawushi and K. Katayama, *Polymer* **24**, 1155 (1983).
- ³⁹ K.J. Miller, J. Grebowicz and B. Wunderlich, *Macromolecules* **23**, 3855-3859 (1990).
- ⁴⁰ Weiping Zhang and Edwin L. Thomas, *J. Polym.Sci.Polym. hys*, **30**, 1285-1290 (1992).
- ⁴¹ N.S. Murthy, Hyo-gun-Kim, *Polymer* **25**,1093 (1984).
- ⁴² T.E. Baker, G.L. Fix and J.S. Judge, *J.Electrochem.Soc.*, **127**, 8, 185 i-1852 (1980).
- ⁴³ T.E. Nowlin, D. Foss Smith ,Jr., and G.S. Cieloszyk, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. De.*, **18**, 2103-2119 (1980).
- ⁴⁴ T.E. Nowlin, D. Foss Smith ,Jr.*J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1619-1632 (1980).
- ⁴⁵ Andreas Greiner, *Poly(p-Xylylene)s (Structure, Properties, and Applications) in Polymeric Materials Encyclopedia*, **9**, (1996) 7171.
- ⁴⁶ Ernst Schumacher, *CHIMIA* **42**, 11 (1988).
- ⁴⁷ Josh H. Golden, Haibin Deng, Francis J. DiSalvo, Jean M.J. Fréchet, Patrick M. Thompson, *Science* **268**, June (1995).
- ⁴⁸ Kevin W. Bieg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, N° 3, (1981).
- ⁴⁹ Naoki Toshima, *Macromol. Symp.* **105**, 111-118 (1996).
- ⁵⁰ M. T. Reetz, *Science* **267**, 367 (1995).
- ⁵¹ G. Gerasimov, Vladimir A. Sochilin, S. Chvalun, L. Volkova and I. Kardash, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 1387-1393 (1996).
- ⁵² L. Alexandrova, V. A. Sochilin, G. N. Gerasimov and I. E. Kardash, *Polymer* **38**, **3**, 721-724 (1997).