



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
División de Estudios de Posgrado

PREPARACION DE COPOLIMEROS DE HIDROXIMETACRILA-  
TOS MODIFICADOS CON GRUPOS DIACETILENICOS Y  
SU IRRADIACION CON RAYOS GAMMA.

TESIS CON  
FALLA DE CRISEN

**T E S I S**  
para obtener el Grado de  
**MAESTRIA EN CIENCIAS NUCLEARES**  
p r e s e n t a  
**GERARDO CANIZAL JIMENEZ**

México, D. F.

1992



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

Resumen . . . . .	6
Abstract . . . . .	8
Introducción . . . . .	10
Capítulo I . . . . .	14
1.1)Introducción . . . . .	15
1.2)Polimerización . . . . .	16
1.3)Métodos de Polimerización . . . . .	18
1.4)Polimerización de Diacetilenos . . . . .	19
1.5)Propiedades y Usos de los Diacetilenos . . . . .	23
Capítulo II . . . . .	26
2.1)Polimerización . . . . .	27
2.2)Caracterización del Polímero . . . . .	28
2.3)Síntesis de Diacetilenos . . . . .	29
2.4)Modificación del Polímero . . . . .	35
2.5)Preparación de Películas . . . . .	36
2.6)Irradiación de Muestras . . . . .	37
2.7)Tratamiento de Muestras . . . . .	38
Capítulo III . . . . .	40
3.1)Análisis de Resultados . . . . .	41
3.2)Conclusiones . . . . .	60
Bibliografía . . . . .	64

# RESUMEN

Este trabajo se basa en la obtención de un polímero incorporando una molécula con las características anteriormente descritas; propiamente dicho la incorporación de un diacetileno y así obtener películas de polímeros que contengan cadenas de polidiacetileno que serían muy difíciles de obtener por otros métodos.

Este experimento implicó el estudio de una serie de monómeros para sintetizar el polímero ideal y así poder realizar la incorporación del diacetileno, mientras se realizó el estudio del polímero se sintetizaron los diacetilenos pues se requieren varios pasos para obtenerlos. La incorporación del diacetileno al polímero se realizó por medio de una reacción de esterificación, pues los diacetilenos que se usaron en uno de sus extremos presentan un grupo benzoico.

Obtenido el polímero modificado se preparan películas sobre una superficie de mercurio o en una lámina de cuarzo, en los copolímeros se adiciona además un monómero diacetilénico para que la distancia de reacción sea la adecuada. Posteriormente se irradian con una fuente de UV o con rayos  $\gamma$ , para así poder comparar resultados. Todas las muestras se caracterizaron por los métodos convencionales, y se concluye que el material obtenido presenta características que corresponden a las deseadas.

## ABSTRACT

This work is concerned with the preparation of polymers which contain polydiacetylene molecules by incorporating diacetylene groups in the host polymer and polymerizing them, because it is difficult to obtain polydiacetylene in the form of thin films or sheets.

Various vinyl polymers were prepared chose the adequate host polymers, and also some diacetylene containing benzoic acid derivatives were synthesized. In order to give good miscibility between the polymers and diacetylene molecules, the diacetylene was linked to the polymer by esterification, and the additional diacetylene molecules were added to the polymer.

The mixture was the irradiated by  $\gamma$ -ray or UV light. The obtained material presents satisfactory characteristics and good processability.

## INTRODUCCION

El desarrollo de los sistemas electrónicos ha hecho que se intensifique la búsqueda y estudio de materiales orgánicos y poliméricos que presenten un área activa electro-óptica, para su integración en este tipo de desarrollo, teniendo como características propiedades macroscópicas y moleculares flexibles para obtener altas actividades electro-ópticas, además de características mecánicas y de procesabilidad deseables y económicas.

Estas características se pueden obtener por medio de la polimerización de ciertos compuestos orgánicos que presentan un área activa electro-óptica, entre ellos se encuentran principalmente los diacetilenos: aunque para uso comercial no sean los adecuados, pues se necesitan obtener cristales de dimensiones adecuadas y con alta pureza, los cuales son difíciles de sintetizar, excepto por la técnica de Langmuir-Blodgett donde se obtienen cristales de este material en forma de películas, aunque es el método más usado en el estudio de éstos compuestos no es el más adecuado para la aplicación industrial, ya que se requeriría de trabajo excesivo para obtener una película adecuada y su costo se incrementaría considerablemente.

Por tanto se tratará de adquirir las mismas características por la incorporación en forma química de este tipo de moléculas orgánicas en sitios específicos de polímeros vinílicos, específicamente esta incorporación se realizará por dos caminos: uno es modificando un monómero vinílico con la molécula que dará las características electro-ópticas deseables, y posteriormente se realizará la polimerización vía radicales libres; el segundo camino es la incorporación de esta misma molécula pero ya en el polímero formado.

Como en este caso, las moléculas que se incorporarán al polímero son diacetilenos, además de seguir cualquiera de los pasos anteriores se necesita realizar una reticulación de estos grupos para así obtener las propiedades electro-ópticas deseadas. Para realizar la reticulación de los diacetilenos se necesita formar una especie química del tipo birradical, lo cual solo se logra por medio de radiaciones  $\gamma$  o U.V., siendo más difícil de realizar con iniciadores de radicales libres. Si el diacetileno usado no presenta polaridad las propiedades eléctricas son menores y esto se puede deber a la simetría de éste, por tanto se usarán diacetilenos no simétricos y que presenten un grupo ácido benzoico para así asegurar una mayor polaridad. Se probará que los sustituyentes en diacetilenos aromáticos en posición para son menos reactivos que los que se encuentran en posición meta y a su vez menos reactivos que los diacetilenos que presentan grupos alquilo, con respecto a la formación de gel (polímero reticulado e insoluble).

La reticulación del material polimérico se realizará irradiando películas, hechas previamente sobre una capa de mercurio, en ampollitas desgasificadas y selladas al vacío. La desgasificación se realiza para obtener resultados que no sean influenciados por el oxígeno del aire, pues se forman radicales libres de peróxido con él y se obtendrían resultados alterados y posiblemente hubiera rompimiento en la cadena del polímero. La formación de las películas se realizará una vez que se haya modificado el polímero sobre una superficie de mercurio, y si el material lo requiere por encontrarse muy separados los grupos diacetileno en un copolímero se añadirá en esta formación un monómero diacetilénico en el cual solo se modifica el grupo ácido a un éster.

La irradiación de las películas para la polimerización de los grupos diacetileno se llevará a cabo por dos métodos: uno es la irradiación fotoquímica con una lámpara ultravioleta de presión media a una distancia y temperatura preestablecida, el segundo

método consiste en la irradiación  $\gamma$  en un Gammabeam 651 PT a diferentes dosis y a una intensidad conocida. Antes de irradiar las muestras se realizará una dosimetría Fricke para garantizar que la intensidad de radiación sea la adecuada.

Una vez realizadas las irradiaciones se procederá a llevar a cabo la caracterización de cada muestra, determinar la gel que se formó y su comportamiento térmico. Para observar los cambios que ocurren tanto en los polímeros modificados como en las películas irradiadas se caracterizará cada muestra desde el polímero inicial hasta la última muestra irradiada, se obtendrá el peso molecular por GPC, se les realizará espectroscopía I.R. y U.V. además de la medición de otras propiedades.

Como los diacetilenos no se encuentran en forma comercial debido a su inestabilidad al calor y a la luz solar, se tendrán que sintetizar partiendo de compuestos comerciales que sean fáciles de modificar. Para obtener los diacetilenos es necesario realizar varias reacciones, por lo que cada producto de cada reacción deberá ser caracterizado y especialmente el diacetileno que se obtiene en la última reacción.

Obtenidos los resultados será evidente de que es posible obtener materiales orgánicos que presenten características electro-ópticas y sean estables térmicamente a temperaturas no muy altas, aunque no sea posible con solo este estudio predecir costos y factibilidad industrial del producto desarrollado.

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES TEORICOS

## 1.1) INTRODUCCION

Las moléculas conocidas en el siglo pasado eran de dimensiones finitas y con un número de átomos limitado, aunque en el estudio de la Química Orgánica se encontraron compuestos más elaborados el número de átomos no pasaba de varias centenas, que a pesar de corresponder a composiciones moleculares muy simples, sus propiedades eran diferentes a aquellas que tenían fórmulas similares o idénticas. Lo cual se explicó por medio de una estructura micelar o agrupamiento de partículas más voluminoso e indisociable, esto dió lugar a pensar que la unión entre partículas se debía a fuerzas de asociación intensas de la misma magnitud y naturaleza que las uniones ordinarias entre átomos, para mantener así sus propiedades de cohesión.

Con el desarrollo de la teoría macromolecular, en el primer tercio de este siglo, se logró explicar mejor las anomalías que presentan estos materiales, las cuales se deben a moléculas formadas por decenas de miles de átomos por lo que se explica la fuerza de atracción entre moléculas y se determinan las propiedades de estos materiales.

Desde sus inicios la ciencia de las macromoléculas, o ciencia de los polímeros, genera tecnología que al aplicarse a la industria proporciona comodidades al ser humano debido a la diversidad de aplicaciones y usos<sup>[1,2]</sup>.

## 1.2) POLIMERIZACION

En sí los polímeros son la repetición de pequeñas unidades químicas simples, llamadas monómeros, que pueden tener una secuencia lineal como los eslabones de una cadena, también puede ser una secuencia ramificada o formando una red tridimensional (geles).

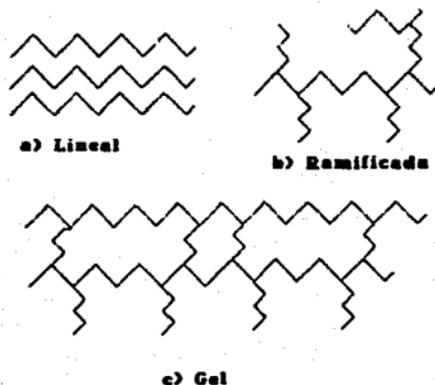
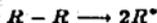


Figura 1) Estructura de los polímeros

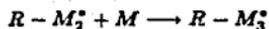
Al proceso para obtener un polímero, partiendo de una o más unidades químicas simples, se le denomina polimerización. Esta depende primordialmente de la reacción y de la cinética involucrada por lo que se le puede nombrar: polimerización por adición (reacción que no genera subproductos), por condensación (reacción que genera subproductos), iónica, por etapas, de complejos de coordinación, de apertura de anillos y copolimerización (reacción que involucra dos o más monómeros). En cualquier tipo de polimerización son esenciales tres etapas de reacción: i) etapa de iniciación es la correspondiente a la formación del centro activo de reacción que puede ser un radical libre, ión, la formación de un complejo, etc., ii) etapa de propagación es donde real-

mente se forma el polímero, puesto que en esta etapa se unen los monómeros entre sí, y iii) etapa de terminación corresponde a la aniquilación y desaparición del centro activo de reacción<sup>[2,4]</sup>.

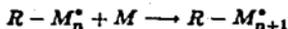
**Iniciación:**



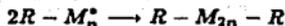
**Propagación:**



↓



**Terminación:**



**Figura 2) Esquema general de polimerización vinílica:**

$R - R$  = Molécula de iniciador,  $R^*$ , ...,  $R - M^*$  = Radical libre,

$M$  = Monómero

### 1.3) METODOS DE POLIMERIZACION

Para producir polímeros tanto en laboratorio como en forma industrial existen dos sistemas de reacción:

A) **sistema homogéneo**, el cual consiste en la obtención de un polímero en un medio continuo o en una sola fase; i) **polimerización en masa**, también llamada en bloque o volumen, es el método más común, pues el monómero y el polímero en formación son los únicos componentes del sistema; en algunos casos se adiciona un iniciador de la reacción, ii) **polimerización en solución con precipitación del polímero** en este sistema de polimerización, se purifica el polímero a la vez que se controla el peso molecular de éste, iii) **polimerización en solución sin precipitación del polímero**, para obtener el polímero se debe precipitar con otro solvente en el cual debe ser soluble el monómero, pero no el polímero y así poder separarlo del monómero.

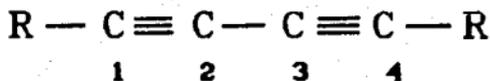
B) **sistemas heterogéneos** son métodos que emplean dos fases en la polimerización siendo: a) **polimerización en emulsión**; el monómero se emulsifica con agentes tensoactivos en un solvente en el cual es insoluble, siendo en las micelas del monómero donde se realiza la polimerización controlándose así la temperatura y el tamaño del polímero, b) **polimerización en suspensión**; este método es similar al anterior, diferenciándose solo porque en este método no se usan los emulsificantes, c) **polimerización en fase sólida**; en este método se usa una fuente de radiación electromagnética como iniciador de radicales libres, por lo que no es necesario disolver el monómero, por lo que se obtienen dos fases comprendidas como sólido-gas.

Con cualquier método usado en la obtención de polímeros no solo ocurre la polimerización, sino que también ocurren procesos parásitos que pueden disminuir el peso molecular o volver insoluble el polímero generado. Los procesos que siempre

acompañan a la polimerización son la degradación y la reticulación (gelificación), como en la reticulación se forman redes tridimensionales; el polímero adquiere como característica principal la insolubilidad en sus solventes normales<sup>[1,2,3,4]</sup>.

#### 1.4) POLIMERIZACION DE DIACETILENOS

Algunos de los efectos debidos al almacenamiento prolongado de los diacetilenos se conocían desde fines del siglo pasado, pero la explicación e interpretación no se dió sino hasta que Wegner los hizo objeto de investigación química y física. Basándose primero en que los diacetilenos presentan una estructura<sup>[5,6]</sup> :



y en los principios de reacciones topoquímicas desarrollados por G. M. Schmidt y sus colaboradores, concluye que los efectos observados son debidos a un proceso de polimerización, el cual se da por medio de la unión de los átomos de carbono C1 y C4 del diacetileno con otro contiguo, iniciándose así la cadena polimérica. El crecimiento de la cadena polimérica en cristales de diacetilenos se forma preservando esta fase, como resultado del movimiento molecular y de la transformación química que se compensan mutuamente, para seguir caminos que minimicen cambios en los parámetros cristalográficos. Implica lo anterior, la existencia de una barrera de energía para poderse llevar a cabo el proceso de reacción relacionado con el monómero<sup>[5,7,8]</sup>.

Por otra parte los centros de reacción involucran una rotación molecular contraria a las fuerzas de repulsión de los átomos de carbono del diacetileno vecino, antes de la

formación del enlace, lo que implica que la reacción necesite usualmente de un exceso de energía, que puede ser suministrada por fotones UV, radiación electromagnética y en algunos casos solo se requiere de un poco de energía térmica para iniciar el proceso de polimerización, explicándose de esta manera que la barrera de energía sea de aproximadamente 1 eV para iniciar la reacción de polimerización o formación de los centros activos (Fig. 3).

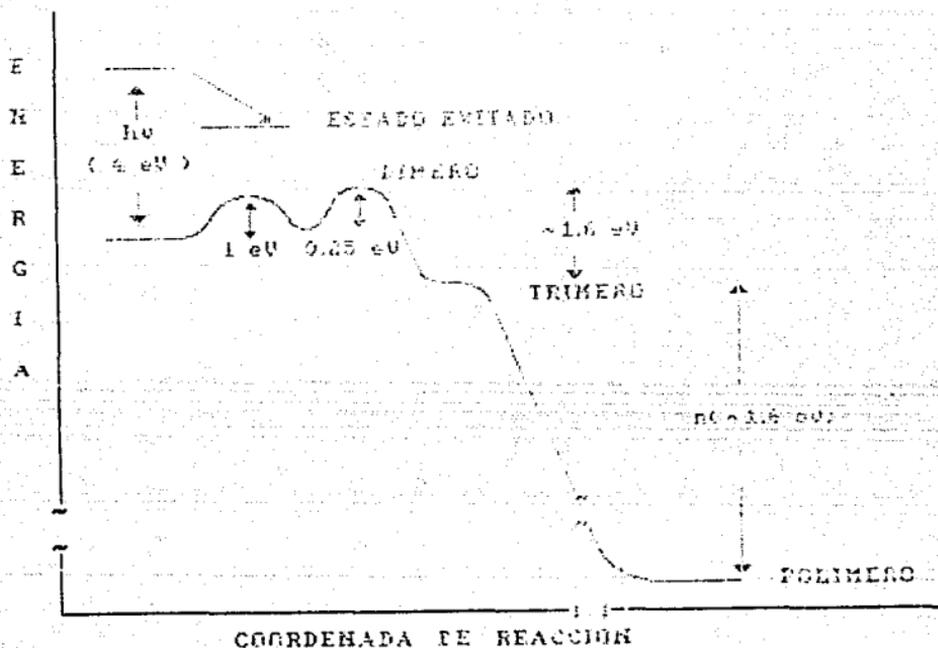
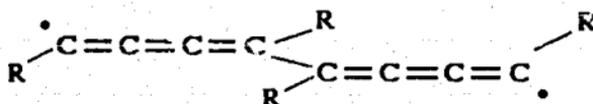
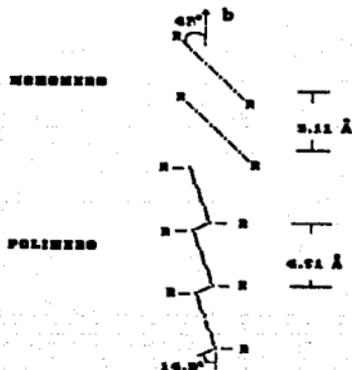


Figura 3) Diagrama de polimerización de diacetileno

El centro activo de reacción es un dímero del tipo birradical<sup>[9,10,12]</sup>:



lo que implica que la formación del dímero sea una reacción endotérmica y como el proceso de polimerización consiste en múltiples pasos, a la vez que se requiere de rotación del centro activo en aproximadamente  $45^\circ$  con respecto a una posición paralela al eje b cristalográfico, lo que hace reducir la distancia de reacción entre 3.6 y 2 Å (Fig. 4).



**Figura 4) Posición entre el monómero y el polímero en el cristal.**

Una vez formado el dímero la barrera energética se reduce a aproximadamente 0.25 eV, lo cual es debido a la distancia que existe entre el oligómero y el monómero adyacente. Al iniciarse la adición de monómero a la cadena en crecimiento se desprende cierta cantidad de energía, que convierte a la reacción en autocatalítica. La polimerización de los diacetilenos presenta un esquema de reacción similar a las polimerizaciones comunes

(Fig. 5) [7, 8, 9].

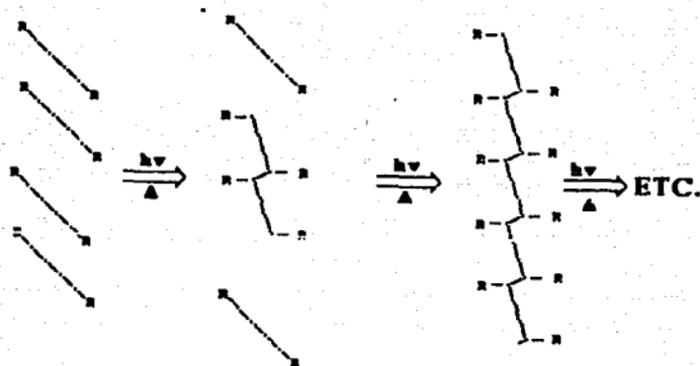


Figura 5) Esquema de polimerización de diacetilenos

Formalmente la reacción puede ser descrita por una ecuación de primer grado:

$$\frac{dX}{dt} = K(1 - X) \quad [1]$$

donde  $(1 - X)$  y  $X$  son respectivamente el contenido en fracción del monómero y del polímero. La constante  $K$  es la probabilidad  $\gamma$  que el centro de reacción sea creado por unidad de tiempo, que multiplicado por el número de monómeros ( $n$ ) de manera que se obtenga como reactante por evento de iniciación; en el caso de la polimerización térmica:

$$K = n\gamma_0 \exp(-E_a/kt) \quad [2]$$

donde  $E_a$  es la energía de activación. En el caso de la fotopolimerización,  $\gamma$  es la probabilidad que una molécula absorba un fotón multiplicada por la probabilidad  $q$  tal que la excitación deseada en primer lugar inicie la cadena. Como el grosor del cristal absorbente ( $d$ ) es pequeño comparado con la profundidad de penetración  $\alpha^{-1}$  de la

radiación excitante:

$$K = \left( \frac{I_0 \alpha}{N_0} \right) nq \quad [3]$$

donde  $I_0$  es el flujo de fotones incidentes por unidad de área y  $N_0$  es el número de moléculas por unidad de volumen. Si  $d > \alpha^{-1}$ , incorporamos a la ecuación [3] el factor  $\exp(-\alpha x)$ , donde  $x$  es la dirección perpendicular a la superficie irradiada, por tanto  $K$  y  $x$  dependen de la posición de la molécula en el espacio no homogéneo. Pudiéndose distinguir los efectos causados tanto en la iniciación como en la propagación de la cadena, siendo independiente de la determinación de la cinética el tamaño de la cadena que se requiere. En las reacciones de terminación, los centros activos finales son transformados en configuraciones estables (Fig. 6) por remoción de los electrones del radical, creándose defectos estructurales por este enlace. En algunos casos representativos las cadenas terminales pueden reaccionar aún con monómeros vecinales. La cadena del polímero no reactiva o producto final es térmica y ópticamente estable a temperatura ambiente<sup>[5,6,7,10]</sup>.

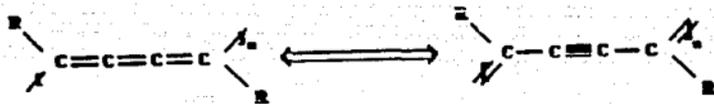


Figura 6) Modificación estructural de la cadena del polímero terminal

### 1.5) PROPIEDADES Y USOS DE LOS DIACETILENOS

Los polidiacetilenos son materiales poliméricos únicos debido a sus propiedades cristalinas, a la estructura de la cadena, a la presencia de una conjugación total y a las

propiedades ópticas no lineales que adquieren. Por ésto en las últimas dos décadas han sido objeto de una intensa investigación con lo que se han resuelto muchas incógnitas, este material además presenta una respuesta ultrarrápida en el procesamiento de señales ópticas y en tecnología de comunicación óptica, para poder aplicarse en emergencias, lo que es debido y claramente establecido, a una gran susceptibilidad óptica no resonante de tercer orden, demostrándose que poseen una rápida respuesta no lineal con el tiempo para su uso en óptica y optoelectrónica, de ser posible<sup>[6,9]</sup>.

Un obstáculo que presentan este tipo de materiales es su baja calidad en la obtención de cristales, puesto que se obtienen por métodos convencionales generándose así defectos en el cristal como: grietas, superficies desiguales, fallas cristalinas, tamaño del cristal, etc., por lo que no se puede controlar las dimensiones de éste. Pero a pesar de lo anterior se ha logrado obtener cristales con calidad óptica de formas específicas con características inmejorables, así como una compatibilidad con el silicón planar, facilitando su caracterización por este medio<sup>[6,7]</sup>.

Las propiedades químicas que presentan los diacetilenos son la alta estabilidad en el curso de la polimerización, así como la formación de gel en el polímero que se encuentra formado ya, volviéndose insoluble este último. Se incrementa la conductividad por varios ordenes de magnitud, debido al tamaño de la cadena y al mecanismo de reacción que conlleva a una alta reactividad que se asocia al incremento de la rigidez de la cadena<sup>[7]</sup>.

Las propiedades mecánicas que adquieren son debidas a defectos estructurales y de fase cristalina, con la consiguiente generación de una pronunciada anisotropía, los módulos de dinámica y estática son similares o idénticos al hierro, cuarzo, etc. La fuerza de tensión se incrementa con el decremento del tamaño de la cadena del polímero y es aproximadamente proporcional al recíproco del diámetro del diacetileno en fibra. El módulo de elasticidad se incrementa en dirección de las cadenas en formación. Las aplicaciones en base a sus características adquiridas durante la polimerización estan

basadas esencialmente en el cambio de color, asociándose a las modificaciones químicas o físicas que sufre la cadena polimérica. Este potencial de aplicaciones como indicador incluyen el monitoreo de algunas variables ambientales como la exposición temperatura-tiempo, temperatura, temperatura límite, humedad, presión, exposición a la radiación, pH, concentración metal-ión y exposición a gases. El uso como indicador consiste en el estampado o en la deposición en un sustrato como el papel, pues se necesita poca cantidad en peso del polímero para una rápida respuesta. Por las diferentes características de respuesta las aplicaciones se pueden dividir en dos categorías<sup>[7,8,9]</sup>:

A) El tipo I.- el cambio de color es respuesta de un cambio químico, lo cual es consecuencia de la alta conjugación estructural del polidiacetileno a un cambio en el sustituyente (R).

B) El tipo II.- los cambios de color se suscitan como efectos de la extensión de la matriz sobre la geometría estructural del polidiacetileno, o como cambios en la estructura planar en éste. Los cambios suscitados en este tipo de indicadores son reversibles en forma gradual, excepto cuando ocurre un cambio de temperatura.

Por el tipo de respuesta es el material ideal para un sinnúmero de aplicaciones<sup>[8,9]</sup>.

**CAPITULO II**  
**EQUIPO Y METODOS**  
**EXPERIMENTALES**

## 2.1) POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION

Para la realización de este estudio fué necesaria la síntesis de los polímeros y copolímeros usados. Los cuales tuvieron como unidad principal el monómero hidroxipropil metacrilato (HPMA), en el copolímero además se usó el acrilato de metilo. La síntesis se realizó por medio de dos métodos: el método químico que consiste en preparar una solución del monómero o monómeros en benceno en concentración 1:1, con la adición posterior de 0.01 moles de un iniciador de radicales libres como el azoisobutironitrilo (AIBN). La solución se coloca en un equipo de polimerización (Fig. 7) en atmósfera inerte y que consta de un agitador mecánico digital, un refrigerante para que se efectúe un reflujo del benceno que se evapora y un baño maría estabilizado a 55°C. La reacción de polimerización se mantiene en estas condiciones hasta obtener una solución con viscosidad alta, entonces se detiene la reacción precipitando el polímero formado con n-hexano. La purificación se realiza por disolución en  $CH_2Cl_2$  y reprecipitando en n-hexano.

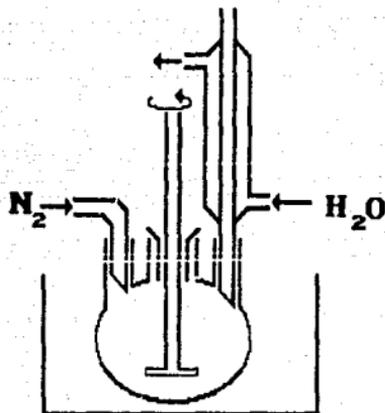


Figura 7) Equipo de polimerización química

El segundo método usado es por medio de su irradiación con fuente  $\gamma$  consistiendo en preparar una solución del monómero en benceno en concentración 1:1 sin la adición del iniciador, colocándose en ampollitas, que se desgasifica al vacío y se sellan posteriormente. Se irradian las ampollitas a dosis entre 100 y 300 KGy a una razón de dosis de  $5.1 \frac{\text{KGy}}{\text{h}}$ , si terminado el tiempo de irradiación la solución es un líquido muy viscoso entonces se precipita en n-hexano el polímero formado. La purificación es igual al método anterior<sup>[2,3,4]</sup>.

## 2.2) CARACTERIZACION DEL POLIMERO Y COPOLIMERO

### 2.2.1) Determinación del peso molecular promedio

Los métodos para la determinación del peso molecular promedio pueden ser ab-

solutos, como la determinación de las propiedades coligativas; o relativos como la viscosimetría. La determinación se realizó por medio de cromatografía por permeación en gel (GPC), con una solución del polímero en tetrahidrofurano (THF) con una concentración de 0.1g/100ml aproximadamente, con equipo Millipore 150, usando un flujo de 1ml/min en columnas de  $\mu$ -estirogel con peso molecular número promedio de  $10^4$  a  $10^6$  y un estándar de poliestireno (PS).

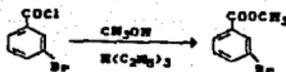
### 2.2.2) Determinación de la constitución y estructura del polímero

Este tipo de determinación implica el uso de varios métodos que son complementarios unos de los otros: espectroscopía infrarroja (IR) que se realizan por medio de películas para determinar grupos funcionales y pureza del polímero. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), se realizó en la facultad de Química de la UNAM, que nos ayuda en la definición de la estructura del polímero. Y el análisis elemental realizado por Desert Analytics of Tucson, Arizona, nos sirve para la determinación de la estructura y la relación existente entre monómeros dentro del copolímero sintetizado<sup>[3,4]</sup>.

## 2.3) SINTESIS DE LOS DIACETILENOS MODIFICADORES

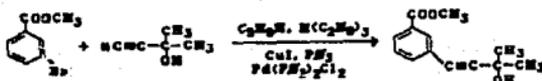
### 2.3.1) Síntesis del ácido 3-etinilbenzoico (acetileno terminal)

La síntesis de la mayor parte de los acetilenos terminales involucra varias reacciones cuando se parte de productos que se encuentran en el mercado, la primera reacción para la síntesis de este compuesto es una esterificación pues se parte del cloruro de 3-bromobenzoilo:



El procedimiento seguido es la adición del cloruro de 3-bromobenzoilo a metanol anhidro en exceso, este último totalmente libre de agua para evitar reacciones secundarias, con agitación constante; posteriormente se añade trietilamina  $[N(C_2H_5)_3]$  con pipeta Pasteur para propiciar la formación de precipitado y el desprendimiento de gases, hasta obtener un ligero olor a éster. Se deja evaporar el exceso de metanol y el residuo se lava con agua destilada, se filtra y destila a vacío, se toma un espectro IR para verificar la formación del éster.

La segunda reacción es la formación del acetileno partiendo de el éster obtenido y de un carbinol (alcohol de acetileno terminal):



Esta reacción se lleva a cabo en una solución conteniendo el carbinol (2-metil-3-butin-2-ol),  $N(C_2H_5)_3$  y piridina ( $C_5H_5N$ ) en concentraciones 1:2 con respecto al carbinol, esta solución debe encontrarse en atmósfera inerte, en agitación constante y en baño de aceite para reflujo (Fig. 8), después se adicionan 0.03 moles de yoduro de cobre (I)  $[CuI]$ , 0.01 moles de trifenilfosfina ( $PPh_3$ ) y por último se adiciona el éster obtenido en la reacción anterior con 0.001 moles de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II)  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ , que actúa como catalizador. La mezcla de reacción se deja a reflujo con agitación durante 24 h, filtrándose posteriormente y lavando con  $N(C_2H_5)_3$ ; el filtrado se destila a vacío. Al residuo de la destilación, se lava con agua destilada y

se extrae con éter, tratándose el éter con sulfato de magnesio anhidro ( $MgSO_4$ ) para secarlo y con carbón activado para eliminarle parte de color, se filtra y lava con éter para evitar pérdidas. El éter se evapora y al residuo se le realiza un espectro IR para verificar si hubo reacción.

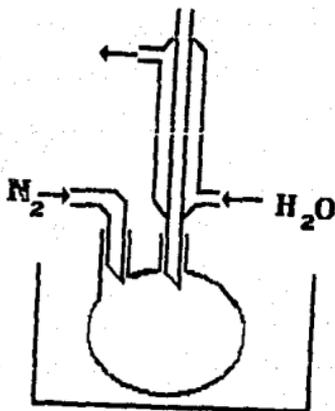
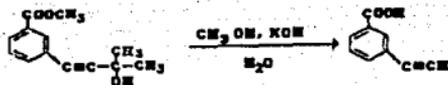


Figura 8) Equipo de reacción para la obtención del acetileno

La última reacción, en este caso, comprende la síntesis del acetileno terminal:



La técnica consiste en preparar una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.83 M en metanol a la cual se le adiciona el producto de la reacción anterior muy lentamente y con agitación para evitar el que se precipite este último. Posteriormente se realiza un reflujo y una destilación al mismo tiempo para eliminar la acetona y el metanol (Fig. 9), el refrigerante del reflujo debe tener una temperatura entre 60 y 80°C para que se realice la destilación. Una vez que la destilación ha terminado, el residuo se

filtra y disuelve en agua destilada, a la que después se le acidifica con HCl al 30% para precipitar totalmente el acetileno terminal. El precipitado se filtra y se lava con agua destilada, se purifica disolviéndolo en  $CH_2Cl_2$  con reprecipitación posterior en agua, se deja secar y se toma su espectro IR<sup>[13,14]</sup>.

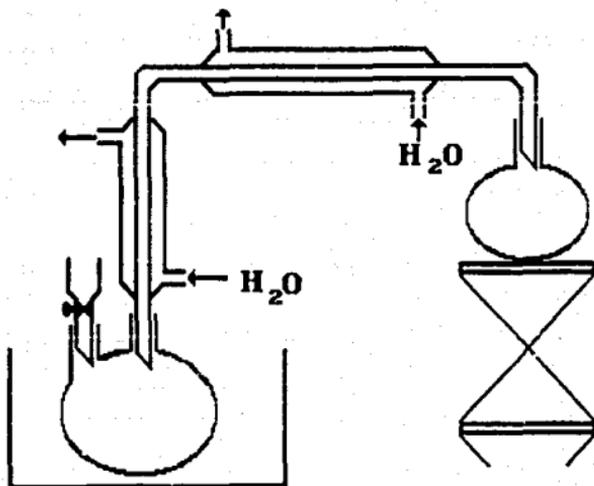
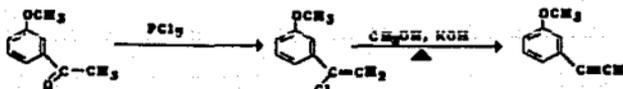


Figura 9) Equipo para la síntesis del acetileno terminal

### 2.3.2) Síntesis de 3-metoxifenilacetileno (acetileno terminal)

La síntesis de este acetileno solo involucra dos pasos:



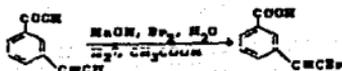
El primer paso consiste en obtener un doble enlace por medio de la sustitución del oxígeno por cloro, proporcionado por el pentacloruro de fósforo ( $PCl_5$ ), el cual se

le adiciona como reactante a la 3-metoxiacetofenona, sin la adición de ningún solvente ya que es un líquido poco viscoso, en atmósfera inerte y en concentración 2:1 en peso, y agitando hasta obtener una mezcla de reacción líquida; la agitación así como la reacción se dejan por 36 h. Después se vierte en agua y se extrae con éter lavándose posteriormente con agua y solución salina. Se deja evaporar el éter.

El segundo paso de la reacción es el tratamiento del residuo de la evaporación del éter con hidróxido de potasio en metanol a saturación, la solución se deja en reflujo durante 24 h. Enseguida se vierte la mezcla obtenida en agua y se extrae con éter, lavándose esta última con una solución saturada de cloruro de sodio en agua, después se trata el exceso de humedad que contiene la fracción etérea con  $CaSO_4$  anhidro, se filtra y lava con más éter, se evapora el éter y el residuo se destila al vacío. Para verificar la formación del producto se toma un espectro IR<sup>[13,14]</sup>.

### 2.3.3) Síntesis del diacetileno

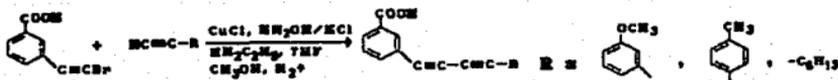
Para la obtención de un diacetileno es necesario obtener primero un acetileno terminal bromado, siendo la reacción:



La reacción se realiza preparando una solución de  $Br_2$  y  $NaOH$ , en concentración 1:1 equimolar con respecto al acetileno terminal, con agitación constante y en atmósfera inerte, a la cual se le adiciona lentamente una solución del acetileno terminal, en este caso la solución se preparó con el ácido 3-etinilbenzoico, con  $NaOH$  0.8 M a temperatura ambiente, se deja la mezcla de reacción durante 48 h y posteriormente se vierte en agua destilada acidificada con  $HCl$  al 30%, obteniéndose así el acetileno terminal bromado en forma de precipitado, que se filtra, se lava y se deja secar a temperatura ambiente al

resguardo de la luz. Se verifica la reacción por medio de un espectro IR.

Una vez obtenido el acetileno bromado se sintetiza el diacetileno por una reacción de acoplamiento Cadiot-Chodkiewicz:

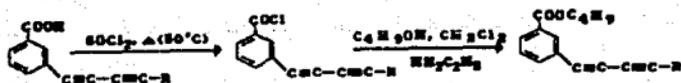


Se prepara una solución del acetileno, sin bromar, en tetrahidrofurano (THF) y etilamina ( $NH_2C_2H_5$ ) al 70% y se adiciona además 0.01 moles de  $CuCl$ , 0.01 moles de  $NH_2OH/HCl$  en atmósfera inerte y agitación constante. Después se añade lentamente una solución del acetileno bromado en THF y  $NH_2C_2H_5$ , verificando que el acetileno bromado este totalmente disuelto, sino es así, adicionar metanol hasta disolverlo totalmente. Si se observa que la mezcla de reacción sufre un cambio de color, de café oscuro a verde o azul, que indica que el catalizador se esta oxidando, hay que agregar más  $NH_2OH/HCl$  para evitar esto, se deja por espacio de 48 h en agitación, la reacción se detiene adicionando 0.1 moles de  $KCN$ , se vierte la reacción en agua destilada y se acidifica con  $HCl$  al 30% para precipitar el diacetileno formado, se filtra y lava posteriormente con bastante agua para eliminar el exceso de catalizador y de  $KCN$ ; se deja secar al resguardo de la luz y se le toma un espectro  $IR^{[11,12,15]}$ .

#### 2.3.4) Síntesis de monómero diacetilénico

El uso de este monómero es para la formación de las películas de los copolímeros que se modifican, pues la reacción no es posible sino existe una distancia pequeña entre los grupos diacetileno.

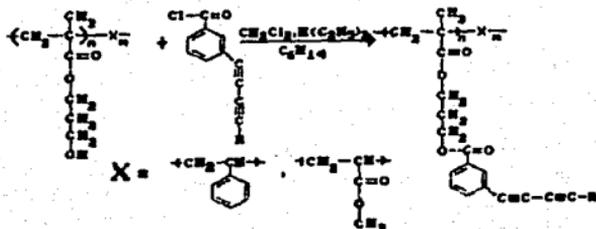
La reacción que se lleva a cabo es una esterificación del grupo ácido del diacetileno con n-butanol:



El primer paso de la reacción es la obtención del cloruro de diacetileno, para lo que se mezcla cloruro de tionilo ( $SOCl_2$ ) con el diacetileno calentándose en baño de aceite entre 50 y  $60^\circ C$  y con agitación constante, hasta lograr disolver totalmente el diacetileno y obtener una solución colorida transparente, dejando reaccionar a temperatura ambiente la mezcla durante 48 h. Después se destila a vacío y a sequedad para eliminar el exceso de  $SOCl_2$ ; el residuo sólido se disuelve en  $CH_2Cl_2$ . El segundo paso es la obtención del éster mezclando la solución anterior con una solución de n-butanol anhidro en  $CH_2Cl_2$  y agregando  $N(C_2H_5)_3$  lentamente, hasta obtener un ligero olor a ésta; se deja evaporar un poco de solvente, se tapa y se deja reposar por 24 h. Posteriormente se evapora el solvente a sequedad, el residuo se lava con éter, luego se disuelve en agua y se extrae el producto con éter, uniéndose las fracciones etéreas; se evapora el éter y así como aparece precipitado se filtra<sup>[11,12,10]</sup>. La reacción se verifica por medio de espectros IR.

## 2.4) MODIFICACION DE LOS POLIMEROS

La modificación polimérica se realiza mediante una reacción de esterificación:



El método es similar al descrito anteriormente, pero en el segundo paso en lugar de adicionar la solución de *n*-butanol se adiciona una solución del polímero en  $CH_2Cl_2$ , y se deja en reposo durante 24 h precipitando el polímero modificado con *n*-hexano, se deja secar y se le realiza un espectro  $IR^{[13,14]}$ .

## 2.5) PREPARACION DE PELICULAS

Como la utilización que se le pretende dar a este tipo de polímeros es en forma de película, sea adherida a una superficie lisa o a un cristal, se tuvieron que preparar estas por dos técnicas diferentes: la primera es obtener películas sobre una laminilla de cuarzo de 2.5 mm de grosor. Para esto se prepara una solución del polímero modificado en  $CH_2Cl_2$ , a la cual se le añade una solución del monómero diacetilénico esterificado (en el mismo solvente), si es un copolímero; la cual se agrega a la superficie de la lámina poco a poco y dejando evaporar el solvente, hasta obtener una superficie uniforme del polímero y lo más delgada posible. La segunda técnica de preparación de películas es sobre una superficie de mercurio; se efectúa mediante la preparación de una solución del polímero igual a la anterior y se deposita poco a poco sobre el mercurio dejando evaporar el solvente, hasta obtener una película uniforme y manejable, cuando se quita de la superficie del mercurio. La película así hecha se trata con HCl concentrado para

eliminar las partículas de mercurio que se quedaron adheridas y se deja secar, después se corta y se preparan ampollitas donde se colocan trozos de película, se desgasifican a vacío y se sellan.

## 2.6) IRRADIACION DE MUESTRAS

### 2.6.1) Irradiación Ultravioleta

La irradiación UV se realiza con la película en la laminilla de cuarzo a una temperatura de  $70^{\circ}C$  que proporciona un equipo de fotoquímica ACE GLASS de 450 watts, 125-130 volts y 3.7 amps. a una distancia de 5 cm durante 3 h (Fig.10)<sup>[17]</sup>.

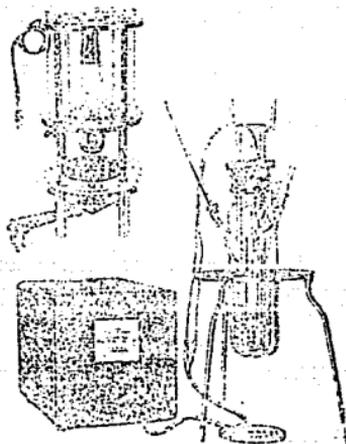


Figura 10) Equipo de fotoquímica

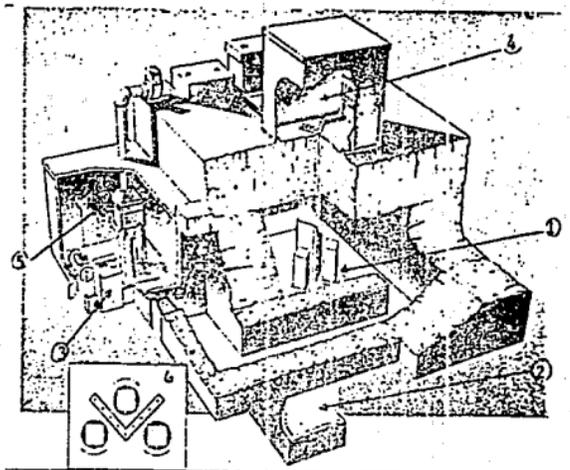
### 2.6.2) Irradiación Gamma

Las ampollitas con la muestra son irradiadas en un Gammabeam 651 PT (Fig.11) con una  $I_{max}$  de  $1.1 \times 10^6$  R/h en agosto de 1991, una Actividad de  $2.8 \times 10^4$  Ci en la

misma fecha. La fuente esta compuesta por elementos de  $Co^{60}$  encapsulados doblemente en A.E.C.L. del tipo C-188 en lápices de acero inoxidable con 45.15 cm de largo y 1.11 cm de diámetro; la fuente usada cuenta con 5 de estos lápices. Cada lápiz tenía una actividad, en enero de 1987, de 10,000 Ci y 105.6 g de  $Co^{60}$  (Fig.12). Como la razón de dosis varia con la distancia de la muestra a la fuente, se eligió una  $I = 8.7 \frac{K Gy}{h}$  y las dosis de exposición fueron variables<sup>[26]</sup>.

## 2.7) TRATAMIENTO DE MUESTRAS IRRADIADAS

El tratamiento para observar los resultados después de la irradiación, fué igual tanto en las muestras irradiadas con radiación  $\gamma$  como con las irradiadas con radiación UV. Primero las muestras se trataron de disolver en  $CH_2Cl_2$  durante 48 h. a temperatura ambiente y agitación constante; se filtraron para recuperar la parte insoluble y se les dejo secar, se pesaron y caracterizaron por medio de TGA, espectroscopía UV, RMN, DSC y Microscopía. A la parte soluble solo se le determina su variación mediante espectroscopía UV con respecto a muestras no irradiadas.



- 1) CUARTO DE IRRADIACION  
 2) PISCINA CON AGUA DEIONIZADA Y DESMINERALIZADA.  
 3) SALA DE CONTROL  
 4) CUARTO DE MECANISMO DE OPERACION INDIVIDUAL DE LA FUENTE.  
 5) CUARTO DEL EQUIPO DE SERVICIO SOPORTE.  
 6) VISTA DE LA FUENTE

Figura 11) Irradiador Gammabeam 651 PT.

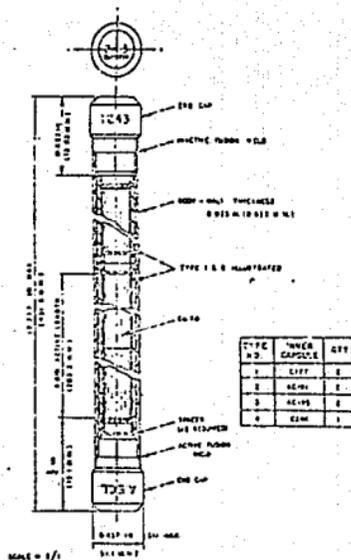


Figura 12) Lápiz con elementos de  $Co^{60}$  encapsulados en A.E.C.L.

# **CAPITULO III**

## **RESULTADOS Y**

## **CONCLUSIONES**

### 3.1) ANALISIS DE RESULTADOS

#### 3.1.1) Síntesis de los polímeros matriz y de los grupos diacetilénicos.

La necesidad de usar un polímero vinílico como matriz para la obtención de un polidiacetileno, con características de óptica no lineal, nos hizo realizar un estudio inicial de polimerización con cuatro monómeros derivados del ácido acrílico que además fueran fáciles de hacer reaccionar con la parte ácida de los grupos diacetilénicos sintetizados, por medio de una reacción de esterificación.

Los cuatro monómeros estudiados fueron; *hidroxiethyl acrilato (HEA)*, *hidroxiethyl metacrilato (HEMA)*, *hidroxiethyl acrilato (HPA)* e *hidroxiethyl metacrilato (HPMA)*, obteniéndose polímeros de bajo peso molecular en forma de líquidos muy viscosos, tanto por el método químico como por irradiación  $\gamma$ , dificultando ésto su manipulación y posterior esterificación. Por tanto se trató de obtener pesos más altos, lo cual no se consiguió por la formación de polímeros reticulados o geles, lo que indica que estos monómeros poseen una alta reactividad al polimerizar.

Debido a que se obtienen siempre geles, a éstas se les extrajeron los polímeros solubles que contenían. Por el rendimiento obtenido, después de la extracción de los polímeros solubles, se escogió el HPMA cuyo rendimiento fué del 12-15% por el método

químico, del 5-10% por irradiación  $\gamma$  ( Tabla I ) y peso molecular promedio de aproximadamente  $2.5 \cdot 10^6$  determinado por medio de GPC ( Fig. 13 ). La disminución del polímero soluble, como se observa en la tabla I, al aumentar la dosis se debe a que cada vez se va reticulando más y formando más gel.

**TABLA I**

**P.M., RENDIMIENTOS Y METODOS DE OBTENCION DEL PHPMA**  
( parte soluble separado del gel )

P. M. ( $10^6$ )	METODO DE POLIMERIZACION	RENDIMIENTO ( % )
2.4 <sup>a</sup>	QUÍMICO	12 - 15
2.43 <sup>ab</sup>	IRRADIACION GAMMA ( 100 EGY )	10
2.43	IRRADIACION GAMMA ( 100 EGY )	8
2.48	IRRADIACION GAMMA ( 200 EGY )	6.5
2.5	IRRADIACION GAMMA ( 300 EGY )	5

<sup>a</sup>POLIMERIZACION CON AIBN A 60 °C, EN ATIL BIERTE DURANTE 3 Hr.

<sup>ab</sup>INTENSIDAD DE 7.1 EGY/H

Como la reactividad del monómero HPMA es muy alta, se hizo necesario llevar a cabo una copolimerización para así disminuir esta reactividad. La copolimerización de este monómero se realizó con acrilato de metilo encontrándose polímeros sólidos de peso molecular bajo, y por tanto fáciles de manipular. El peso molecular del copolímero obtenido por los diferentes métodos es, en promedio, de  $5.9 \cdot 10^4$  determinado por GPC ( Fig. 14 - 15 ), aunque la distribución de pesos moleculares es muy amplia teniendo como relación  $\frac{M_w}{M_n} = 1.72$  para el método químico y de 2.07 a 1.2 por irradiación  $\gamma$ . Los rendimientos obtenidos fueron del 70% para el método químico y del 45-65% por irradiación ( Tabla II ). Se caracterizaron además por espectroscopía I.R. ( Fig. 16 ) y

HO-AVG 0.14561565  
 HI-AVG 0.04227267  
 Z-AVG 0.01344623  
 VIS-AVG 0.24323117  
 DISPERSITY 0.1678582  
 INTRINSIC VISCOSITY 0.24320761

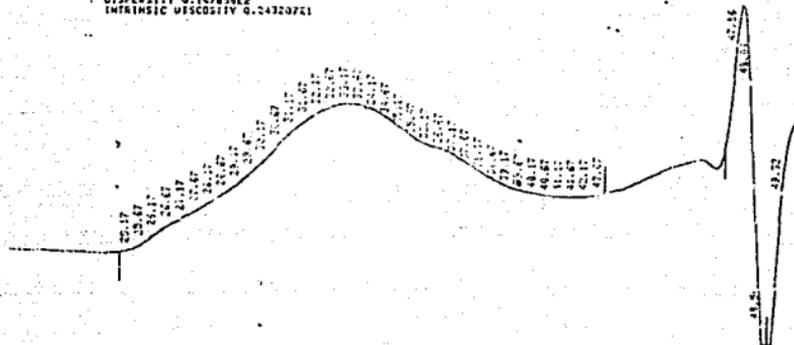


FIGURA 13 ) CROMATOGRAMA DE GPC DEL HOMOOLIMERO HPMA

HO-AVG 0.34831765  
 HI-AVG 0.59753065  
 Z-AVG 0.39203365  
 VIS-AVG 0.59735565

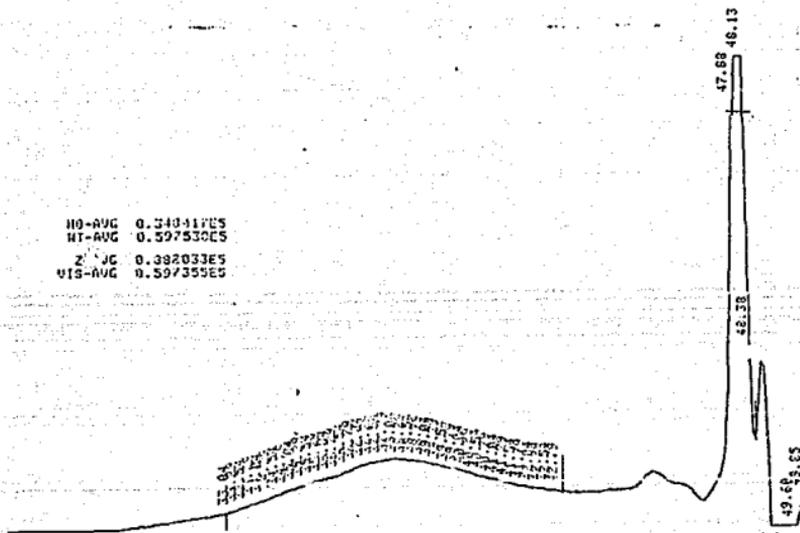


FIGURA 14 ) CROMATOGRAMA DE GPC DEL COPOLIMERO HPMA-AM, OBTENIDO POR EL METODO QUIMICO USANDO AIBN COMO INICIADOR.

MO-AVG 0.283185E5  
 MT-AVG 0.586322E5  
 Z-AVG 0.936872E5  
 VIS-AVG 0.352229E5

DISPERSITY 0.207045E1  
 INTRINSIC VISCOSITY 0.536111E-1

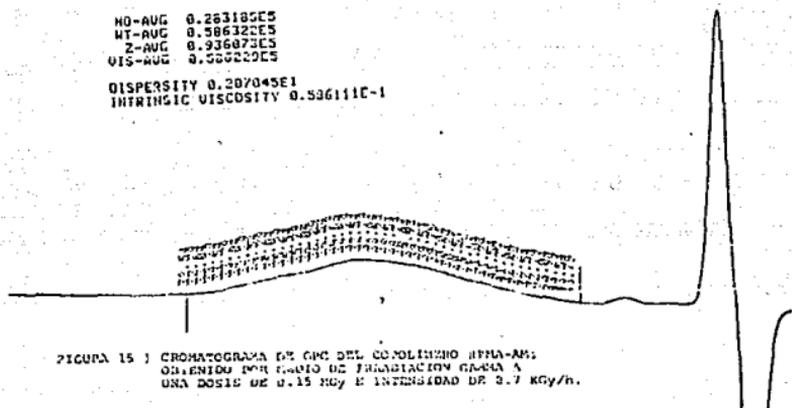


FIGURA 15 | CROMATOGRAMA DE GPC DEL COPOLIMERO HPMA-AM;  
 OBTENIDO POR RAYO DE IONIZACION GAMA A  
 UNA DOSIS DE 0.15 MG Y INTENSIDAD DE 3.7 KGy/h.

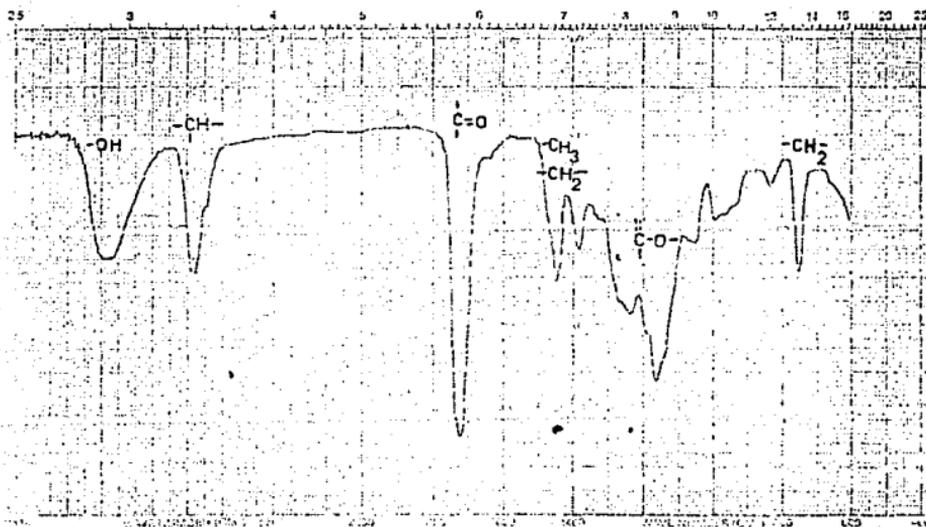


FIGURA 16 | ESPECTRO INFRARROJO DEL COPOLIMERO HPMA-AM

análisis elemental obteniendo como resultados: %C = 54.42 y %H = 6.72. Se encuentra una relación, entre las moléculas del copolímero, por medio de la ecuación:

$$\%C = \frac{m(12 \cdot D) + n(12 \cdot E)}{m(Y) + n(Z)}$$

donde m y n son el número de moléculas de monómeros en el copolímero, Y y Z son los pesos moleculares de los monómeros usados en la síntesis del copolímero, D y E son el número de átomos de carbono que tiene la molécula de cada uno de los monómeros; siendo la relación de 5.71 moléculas de HPMA por cada molécula de AM.

**TABLA II**  
**P.M., RENDIMIENTO Y METODOS DE POLIMERIZACION**  
**DEL COPOLIMERO MATRIZ**

P. N. (10 <sup>4</sup> )	METODO DE POLIMERIZACION	RENDIMIENTO (%)
5.98 <sup>a</sup>	QUÍMICO	70
3.78 <sup>aa</sup>	IRRADIACION GAMMA (100 kGy)	46
3.36	IRRADIACION GAMMA (150 kGy)	51
5.98	IRRADIACION GAMMA (200 kGy)	58
7.78	IRRADIACION GAMMA (300 kGy)	63

<sup>a</sup>POLIMERIZACION CON AIBN A 60 °C. EN ATM. INERTE DURANTE 3 Hr.

<sup>aa</sup>INTENSIDAD DE 7.1 kGy/H

Se comprueba posteriormente por medio de la relación teórica con las reactividades de copolimerización de los monómeros HPMA y AM, que son 7.995 y 0.019 respectivamente, con molaridad 1:1 usando la ecuación:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{M_1(r_1 M_1 + M_2)}{M_2(M_1 + r_2 M_2)}$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son las molaridades de los monómeros en la solución así como  $r_1$  y  $r_2$  las reactividades de éstos. Se encontró que la relación teórica en el copolímero es de: 6 moléculas de HPMA por cada molécula de AM.

Una vez caracterizado el copolímero, que se usó de matriz, se procedió a realizar la reacción de esterificación con la parte ácida del grupo diacetileno; los rendimientos de la síntesis de los grupos diacetilénicos modificadores es variable, pues dependen del tipo de reacción usada y de la dificultad de purificar los productos de cada reacción ( ver Cap. II parte 2.3 ).

En cambio con la reacción de esterificación que se basa en la cantidad de copolímero que reacciona con el diacetileno se tiene: 46.84% para el poli- [*β*- (3'- metoxifenil-butidiniil) benzoato de propilmetacrilato] coacrilato de metilo ( copolímero I ), 59.87% para el poli- [*β*- (4'- toliil- butidiniil) benzoato de propilmetacrilato] coacrilato de metilo ( copolímero II ) y 48.9% para el poli- [*β*- (1,3- decadiiniil) benzoato de propilmetacrilato] coacrilato de metilo ( copolímero III ). Y con respecto a la preparación del monómero diacetilénico *β*- (1,3- decadiiniil) benzoato de butilo se tuvo un rendimiento de 67%, que se usó en la preparación de las películas.

### 3.1.2) Irradiación gamma y U.V. de las películas del copolímero con el monómero diacetilénico.

Terminado el tiempo de irradiación a las muestras se les determinó el % de reticulación por medio de la ecuación:

$$\%RETICULACION = \frac{W_2}{W_1} * 100$$

donde  $W_1$  es el peso de la muestra irradiada antes de extraer, con  $CH_2Cl_2$ , la parte soluble ( polímero no reticulado ) y  $W_2$  es el peso de la parte insoluble ( polímero reticulado ) de la muestra irradiada: dando los resultados presentados de la Tabla III

a la V. Se observa en los resultados obtenidos de la irradiación de las películas con fuente de  $\gamma$ , que los copolímeros II y III presentan un mayor % de reticulación a la dosis de 2 MGy, en cambio parece que para el copolímero I la dosis necesaria para llegar al máximo % de reticulación es mayor a 3 MGy ( Fig. 17 ).

Se consideró que la parte soluble en la extracción del gel, de la película irradiada, era solo monómero diacetilénico y que no se encontraría copolímero; lo cual significaría que en la película no reticuló nada - o muy poco - monómero diacetilénico, es decir que no hay compatibilidad entre este monómero y la parte diacetilénica del copolímero, éste sería el caso específico del copolímero I.

**TABLA III**  
**Características de Polimerización y**  
**% de Reticulación del Copolímero I**

DOSES	FUENTE	CONDICIONES P.A. IRRADIACION	POBREMENTO ( % )
0.0 MGy	---	---	0.0
0.1 MGy	Co 60	148.7 KGy/h *	7.75
0.25 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	13.84
0.5 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	43.00
1.0 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	50.00
2.0 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	58.00
3.0 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	58.00
3.75 MGy	U.V.	70 ° C a 8 cm	67.00

\* a temperatura ambiente y al vacío.

Aunque por pruebas de precipitación con hexano, el polímero inicial precipita en este solvente, se encontró que si hay polímero en la parte soluble, sin embargo no se pudo cuantificar, puesto que no se disponía con suficiente muestra. Pero se tiene la

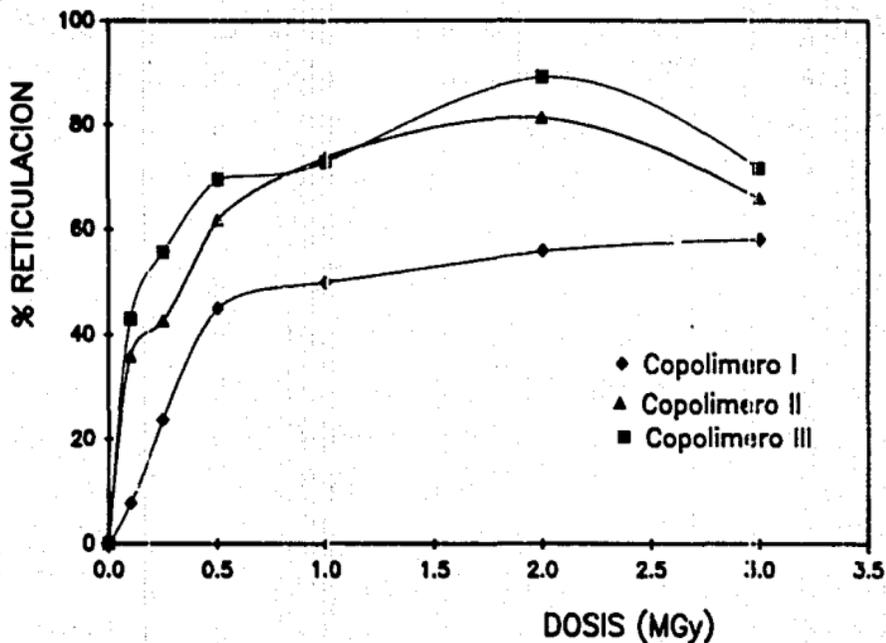


Figura 17 ) Comparación del % de reticulación entre los tres copolímeros;  
I = 8.7 KGy/h a vacío y temperatura ambiente.

seguridad que la mayor cantidad de extracto soluble era monómero diacetilénico. En cambio se puede decir que en los copolímeros II y III si se llevó a cabo la reticulación entre estos y el monómero diacetilénico, que contenía la película irradiada.

Por otro lado se conoce que los diacetilenos con grupos alquilo tienen mayor reactividad y por tanto son más fácilmente polimerizables, como en el caso del copolímero III, que a 0.1 MGy está casi totalmente reticulado y a mayor dosis comienza a reticularse con mayor cantidad de monómero diacetilénico.

**TABLA IV**  
**Características de Polimerización y**  
**% de Reticulación del Copolímero II**

DOSE	FUENTE	CONDICIONES DE IRRADIACION	RENDIMIENTO (%)
0.0 MGy	—	—	0.0
0.1 MGy	Co 60	148.7 KGy/h <sup>a</sup>	38.8
0.25 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	42.68
0.5 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	61.7
1.0 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	73.7
2.0 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	81.4
3.0 MGy	Co 60	148.7 KGy/h	86.0
3x10 MGy	UVA	70 °C a 5 cm	90.0

<sup>a</sup> a temperatura ambiente y al vacío.

Se conoce que los diacetilenos aromáticos, en general, presentan una mayor reactividad cuando, su sustituyente se encuentra en posición meta que cuando el sustituyente se encuentra en posición para, lo cual no explica porqué el copolímero II reticula más que el copolímero I ya que este último presenta sus sustituyentes en posición meta, al contrario de lo que se ha observado en otros estudios.

La única explicación posible es que el copolímero II presente una mejor miscibilidad con el monómero diacetilénico ya sea por los grupos químicos involucrados o compatibilidad estérica, en cambio el copolímero I puede presentar una incompatibilidad estérica y por eso su menor rendimiento. No se sabe si hay algún efecto de reticulación del mismo copolímero en la parte no acetilénica, lo cual es probable. Para aclarar esta participación se requiere hacer más estudios como: a) reticulación del copolímero sin adición de monómero, b) polimerización y reticulación del monómero diacetilénico solo.

**TABLA V**  
**Características de Polimerización y**  
**% de Reticulación del Copolímero III**

DOSIS	FUENTE	CONDICIONES DE IRRADIACION	RENDIMIENTO (%)
0.0 mSy	-----	-----	0.0
0.1 mSy	Co 60	148.7 kGy/h <sup>a</sup>	42.99
0.25 mSy	Co 60	148.7 kGy/h	55.63
0.5 mSy	Co 60	148.7 kGy/h	76.6
1.0 mSy	Co 60	148.7 kGy/h	72.9
2.0 mSy	Co 60	148.7 kGy/h	89.1
3.0 mSy	Co 60	148.7 kGy/h	71.7
3.0 mSy	UVA	70°C a 5 cm	87.8

<sup>a</sup> a temperatura ambiente y al vacío.

### 3.1.3) Resultados de la Caracterización de la película irradiada.

En los resultados obtenidos por espectroscopía UV se puede observar si la gel obtenida presenta conjugaciones entre dobles y triples enlaces, que son debido a la formación de un polidiacetileno. En la Figura 18 se presentan los espectros UV del monómero diacetilénico, la película antes de irradiarla y la película irradiada con fuente

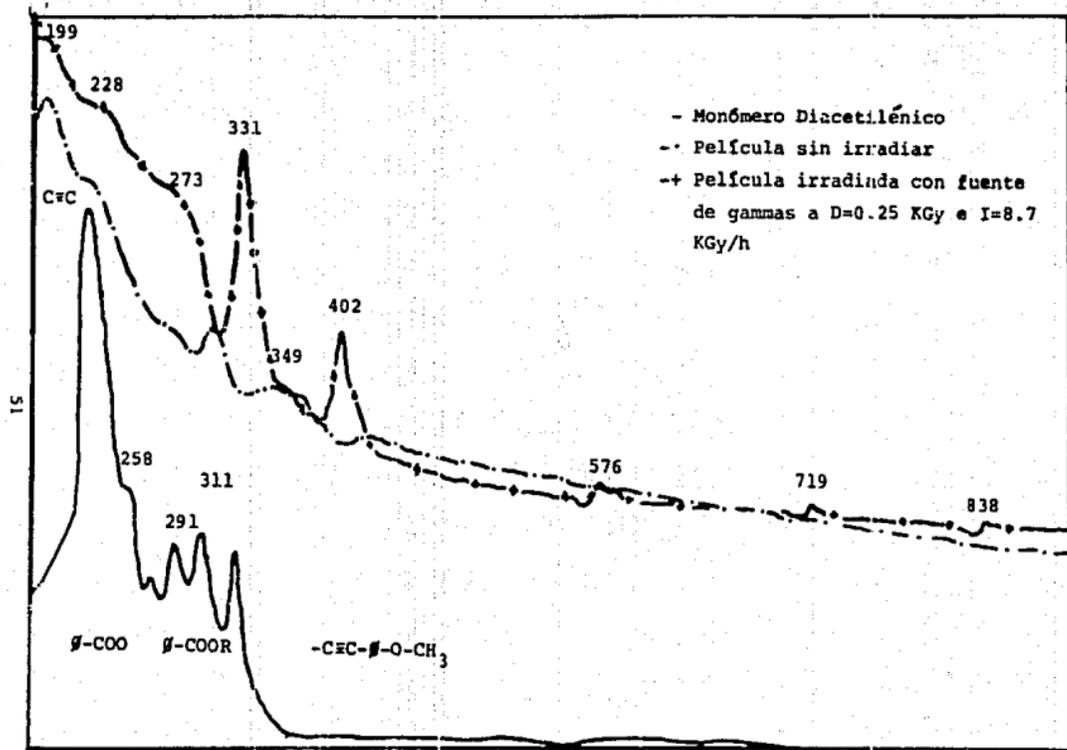


FIGURA 18 ) Espectros de U.V.-Vis. (rango 190-900 nm.) de películas hechas sobre una lámina de cuarzo; comparación entre las diferentes películas del copolímero I.

$\gamma$  a 0.25 MGy del copolímero I: se observa un aumento en la intensidad de absorción de los picos así como un desplazamiento de éstos, por lo que se supuso que esto nos indica una reticulación en la parte diacetilénica, se incrementa el número de insaturaciones conjugadas que se confirma; con el incremento de color en las películas, las cuales se oscurecen a medida que se aumenta la dosis de irradiación.

En la Figura 19 se comparan los espectros UV del monómero diacetilénico - el usado anteriormente-, la película sin irradiar y la irradiada a una dosis de 0.25 MGy del copolímero II: en la cual se encontró un aumento en la absorción de los picos, pero no se observó un desplazamiento notorio de éstos, indicando que probablemente al interaccionar el monómero diacetilénico hubo formación de muchas ramificaciones, que no se encuentran totalmente conjugadas.

Comparativamente, se realizaron espectros UV en la parte soluble de la extracción de la gel, de las películas irradiadas a diferentes dosis, que determinan un comportamiento similar al del monómero diacetilénico, excepto en los casos de irradiación UV donde se observa tanto un desplazamiento como aumento de intensidad de los picos.

En el Análisis Termogravimétrico para determinar el comportamiento de los tres copolímeros con respecto al aumento de temperatura se encontró que: para el copolímero I es muy similar el comportamiento, tanto de la muestra sin irradiar como de las muestras irradiadas, se observa también que hay una rápida descomposición alrededor de  $300^{\circ}C$ , una descomposición total a  $620^{\circ}C$  para la película sin irradiar y un residuo que va del 2 - 10% para las muestras irradiadas. Tampoco se observa un cambio apreciable en la película irradiada con fuente UV con respecto a la película sin irradiar o a las irradiadas con fuente  $\gamma$  ( Fig. 20 y 21 ).

En el análisis del copolímero II se observa un comportamiento termogravimétrico similar entre las muestras sin irradiar como de las irradiadas, los termogramas muestran

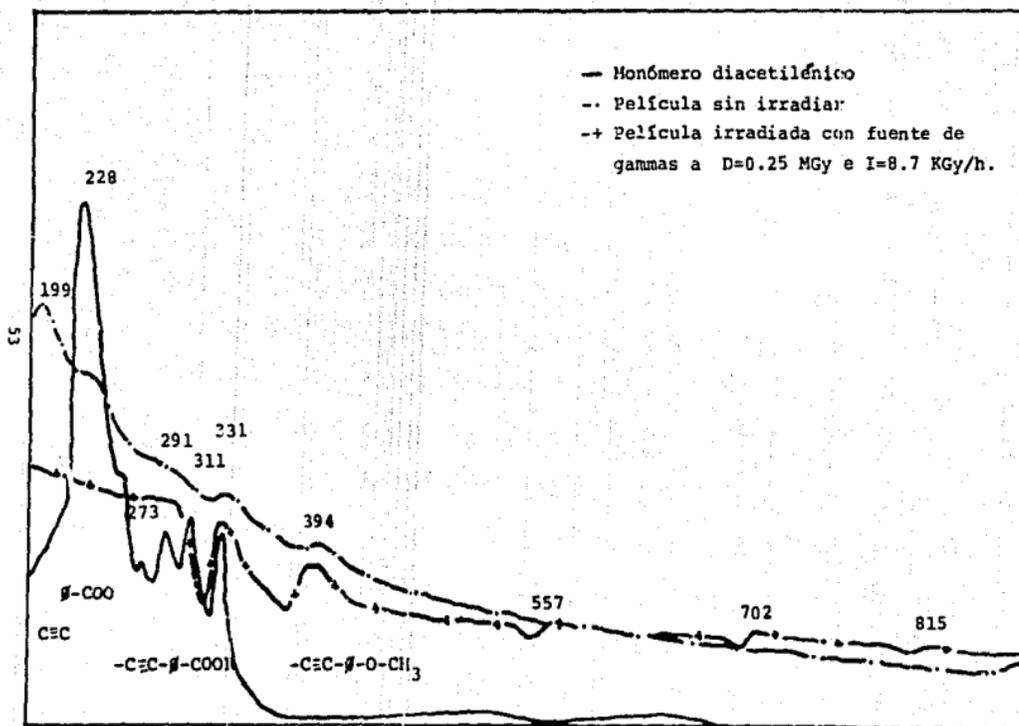


FIGURA 19 ) Espectros de U.V.-Vis. (rango 190-900 nm.) del copolímero II y del monómero diacetilénico, tomados en forma de película sobre una lámina de cuarzo; comparando regiones de interés.

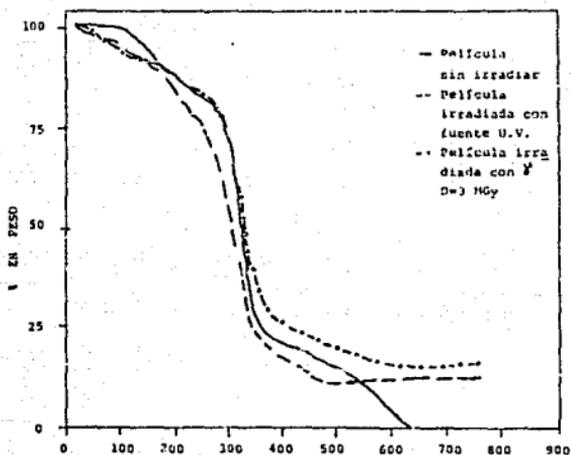


FIGURA 20 ) Diagramas de comportamiento de la película del copolímero I con respecto al incremento de temperatura; este esquema representa la pérdida de peso de la película contra temperatura.

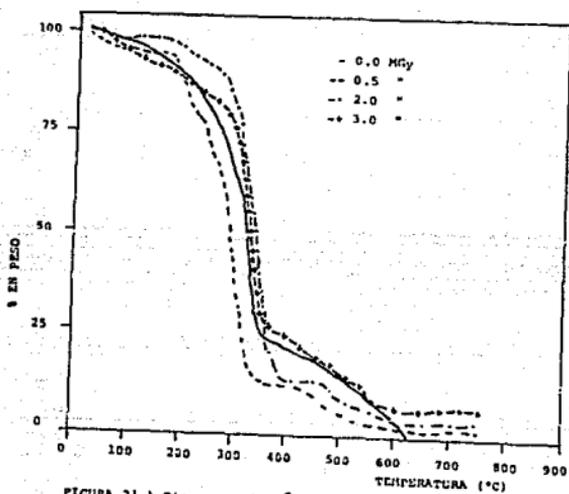


FIGURA 21 ) Diagramas de pérdida de peso con respecto a la temperatura de la película del copolímero I irradiada a diferentes dosis con  $I = 8.7 \text{ MGy/h}$ .

un ligero aumento en la resistencia térmica para la muestra sin irradiar y de la muestra irradiada a 3 MGy, en cambio se observa que la muestra irradiada con fuente UV la resistencia térmica es mayor, con respecto a las muestras anteriores ( Fig. 22 y 23 ).

En el caso del copolímero III: el comportamiento térmico es similar entre las muestras hasta los 300°C, por encima de esta temperatura, la variación se debe a la cantidad de residuo presente después del análisis; pues aumenta conforme se incrementa la dosis, al obtenerse el máximo % de reticulación ( en este caso a una dosis de 2 MGy ) se obtiene la mayor cantidad de residuo y posteriormente disminuye, se supone que este residuo se debe a cadenas poliméricas altamente conjugadas. El mismo comportamiento presenta la muestra irradiada con fuente UV ( Fig. 24 y 25 ).

Otra prueba realizada fué Calorimetría diferencial de barrido a tres muestras del copolímero I ( sin irradiar, irradiada a 1 MGy e irradiada con fuente UV ) no se observó por este método ni punto de fusión ni polimerización térmica hasta los 250°C, temperatura hasta la cual se realizó el estudio; lo que indica, probablemente, que el copolímero I posee una gran capacidad calorífica y curva endotérmica, exceptuando a la muestra irradiada con fuente  $\gamma$  ( Fig. 26 y 27 ).

También se les realizó espectroscopía I.R. a todas las muestras, aquí solo se presenta la del copolímero II: comparándose los espectros de la muestra irradiada a 2 MGy con la muestra sin irradiar, se observa que ambos espectros son similares excepto en el pico donde se determina las triples ligaduras; el aumento que se observa, así como la definición, se debe principalmente a la alta conjugación entre los carbonos del copolímero irradiado, también varía un poco en el pico característico de dobles ligaduras pues aumenta y se ve mejor definición ( Fig. 28 ). Por tanto se determina que se pueden sintetizar polidiacetilenos uniendo grupos diacetilénicos a un polímero matriz.

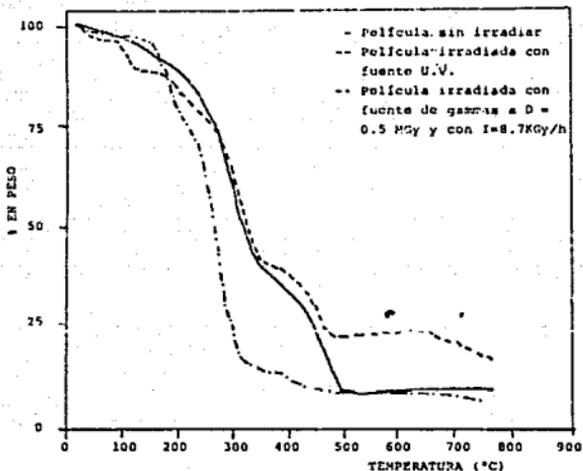


FIGURA 22 ) Diagramas del comportamiento existente, en la película del copolímero II, en la pérdida de peso con respecto a el aumento de la temperatura.

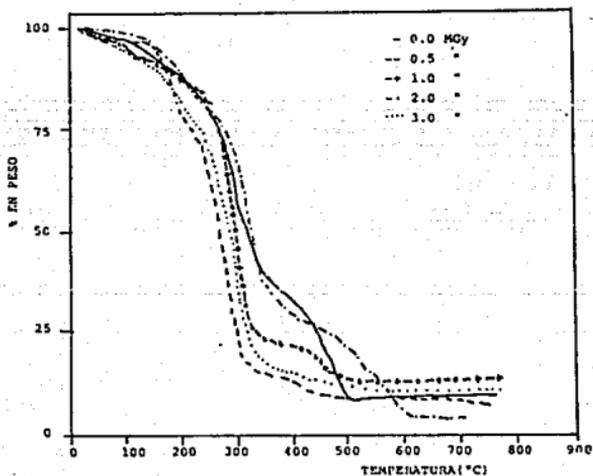


FIGURA 23 ) Diagramas del comportamiento que existe, en la película del copolímero II irradiada a diferentes dosis y con la 8.7 KGy/h, en la pérdida de peso con el aumento de temperatura.

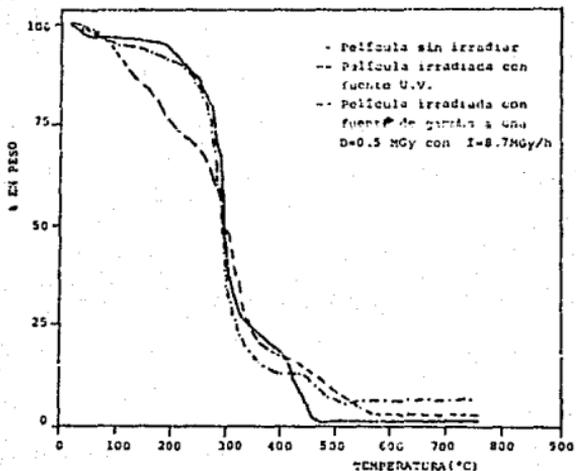


FIGURA 24 ) Diagramas de comportamiento de pérdida en peso por el aumento de temperatura, de la película del copolímero III en diferentes formas de irradiación.

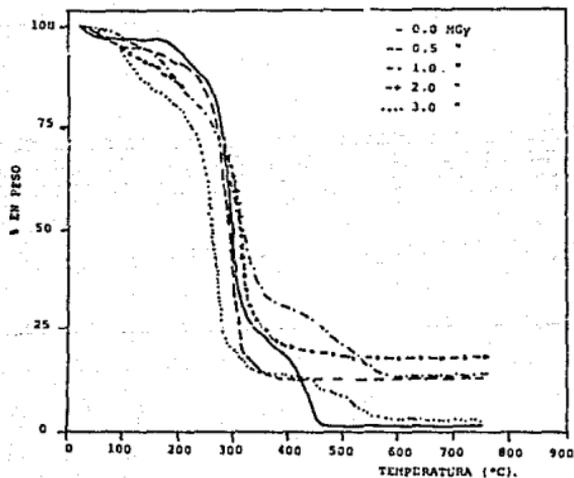


FIGURA 25 ) Diagramas de pérdida de peso con respecto al aumento de la temperatura para las películas del copolímero III irradiadas a diferentes dosis con I=8.7 MGy/h.

FIGURA 26) TERMOGRAMA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL COPOLIMERO I SIN IRRADIAR.

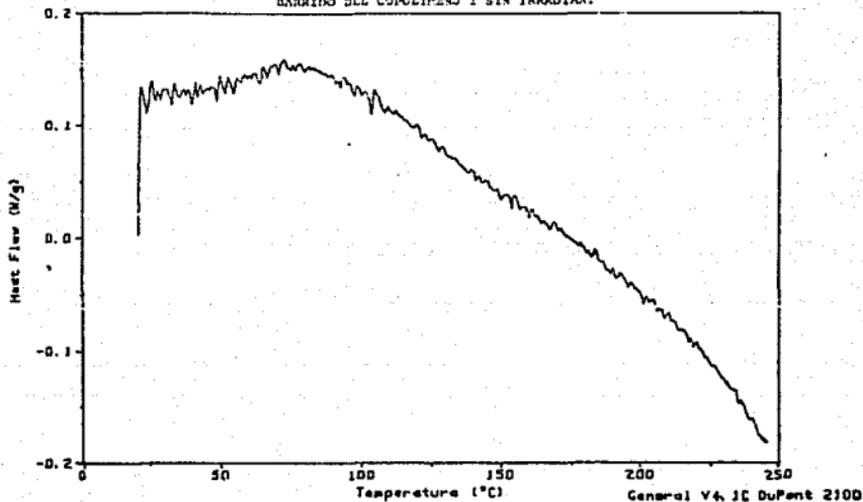
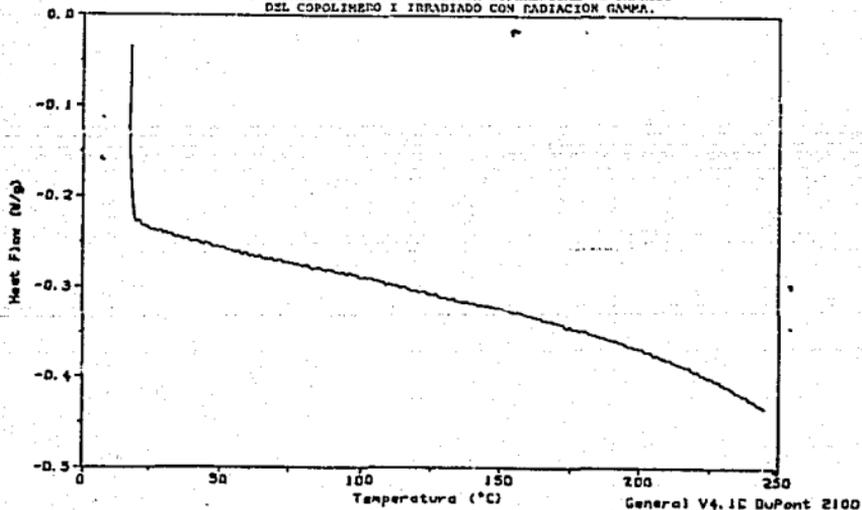
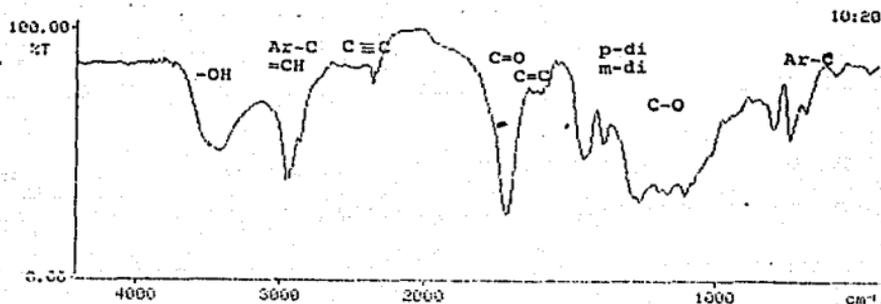
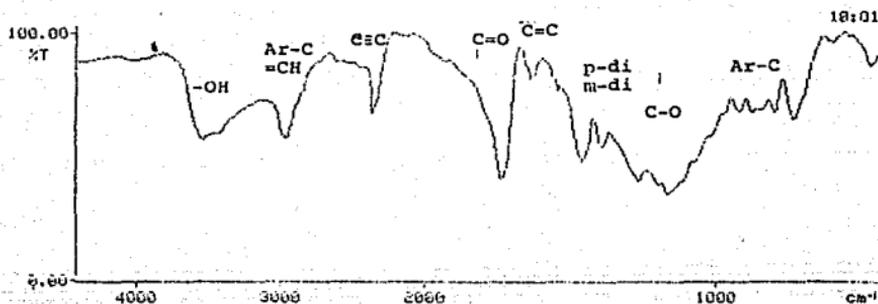


FIGURA 27) TERMOGRAMA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL COPOLIMERO I IRRADIADO CON RADIACION GAMMA.





ESPECTRO I.R. DE LA PELICULA SIN  
IRRADIAR DEL COPOLIMERO II CON MONOMERO DIA-  
CETILENICO



ESPECTRO I.R. DE LA PELICULA IRRADIADA A  
2.0 MGy CON I=8.7 MGy/h DEL COPOLIMERO II

FIGURA 28 ) Comparación de los espectros I.R. de una muestra irradiada  
con una no irradiada del mismo compuesto.

### 3.2) CONCLUSIONES

En la síntesis del polímero inicial antes de modificarse, por la adición de grupos diacetilénicos, el monómero presento una reactividad muy alta produciendo con ésto polímeros de alto peso molecular ( $> 500,000$ ), por lo que resulta insoluble o muy poco soluble en sus solventes habituales, y por tanto se imposibilita su modificación. Esto hizo que se realizara una copolimerización con lo que se disminuyó la reactividad del monómero inicial (HPMA), obteniéndose así pesos moleculares bajos ( $< 100,000$ ) que fueron sólidos y fáciles de modificar, se determina una relación entre monómeros de 8:1 de HPMA con respecto al AM.

La síntesis de los grupos modificadores del copolímero, grupos diacetilénicos, es difícil puesto que es necesario realizar varias reacciones para obtener los productos finales, consiguiéndose a pesar de todo un producto casi puro aunque en pequeñas cantidades (pues los intermediarios son difíciles de purificar y hay pérdidas significativas por ésto). Terminada la síntesis de los diacetilenos se debe proceder a unirlos químicamente al polímero inicial rápidamente ( $< 10$  días), pues reaccionan con la luz y calor solar, después de este tiempo hay que volverlos a purificar aunque se encuentren al resguardo de la luz y en refrigeración.

La esterificación, o modificación del polímero con la adición de grupos diacetileno, es la reacción más sencilla y rápida a pesar de que el copolímero no se modifica en su totalidad pues se observa la banda de hidroxilo (grupos OH) en el espectro infrarrojo, correspondiente al grupo OH del monómero HPMA. Para poder realizar la modificación total del polímero se podría, por un lado, obtener compuestos que presenten menos impedimento estérico (debido a los anillos aromáticos de los diacetilenos) o tal vez sintetizar diacetilenos lineales no simétricos.

Los resultados obtenidos de la irradiación de las películas (hechas sobre mercurio y con un monómero diacetilénico adicional) de los diferentes copolímeros indica que es posible la producción de polidiacetilenos por este método, a pesar de no poder realizar una modificación total del copolímero que sería lo ideal (Fig. 29 y 30). Además se comprueba que los diacetilenos que tienen grupos alquilo son más reactivos, o sea que polimerizan más rápidamente a dosis bajas como es el caso del *copolímero III (poli-[S-(1,3-decadiinil) benzoato de propilmetacrilato] coacrilato de metilo)*, en el cual se puede observar que también se polimeriza (copolimeriza) el monómero diacetilénico agregado en la formación de la película. En cambio no se pudo comprobar que la reactividad de los diacetilenos aromáticos con sustituyentes en meta sean más reactivos que los que se encuentran en posición para, caso del *copolímero I (poli-[S-(3'-metozifenil-butidiinil) benzoato de propilmetacrilato] coacrilato de metilo)*; que indica que la reticulación se realiza primordialmente entre los diacetilenos del polímero y la reticulación con el monómero diacetilénico agregado es mucho menor (a dosis < 500K Gy), por tanto la mayor parte que se encuentra soluble al realizar la extracción de la gel es este monómero, suponiendo por ésto que existe una incompatibilidad por el impedimento estérico entre la parte diacetilénica del copolímero con el monómero diacetilénico.

Este impedimento estérico es menor en el caso del *copolímero II (poli-[S-(A'-tolil-butidiinil)-benzoato de propilmetacrilato] coacrilato de metilo)* pues la formación de gel es mayor a dosis menores a 500 KGy, comparado con las películas del copolímero I. Por lo que se podría deducir que en cierta forma es más reactivo que en el caso anterior y menos reactivo que en el caso del diacetileno con grupo alquilo. Este comportamiento también puede estar influido no solo por factores estéricos, sino también por factores que involucren grupos químicos, miscibilidad entre el copolímero y el monómero diacetilénico o por factores de distribución del monómero diacetilénico dentro de la película generada.

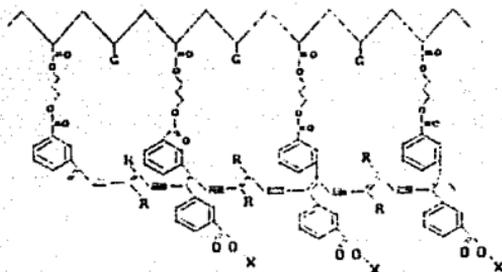


FIGURA 29 ) Diagrama de reticulación ideal del copolímero modificado con grupos diacetilénicos.

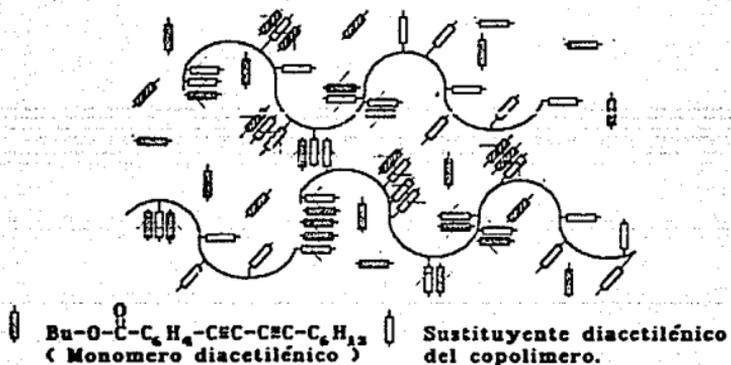


FIGURA 30 ) Estructura real de la gel obtenida por irradiación.

Para aclarar lo anterior es necesario realizar un estudio del efecto de reticulación en los copolímeros sin modificar, aunque teóricamente habría degradación por la estructura del monómero principal (HPMA). Dentro de este estudio también sería necesario ver el efecto con el copolímero modificado en ausencia del monómero diacetilénico y por último, del monómero diacetilénico sin la presencia del copolímero, en las mismas condiciones de este estudio.

A pesar de lo expuesto anteriormente se puede decir que la síntesis de polidiacetilenos por el método antes descrito es factible, además se evita la preparación de cristales de diacetilenos de alta pureza, que son difíciles de obtener y que presentan características que algunas de ellas no son deseadas, y así poder obtener materiales con las propiedades adecuadas y necesarias para su posterior aplicación a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFIA

[1] *Flory, P. J.*; Principles of Polymer Chemistry, 7a. Ed., Cornell University Press, USA (1969).

[2] *Rodriguez, F.*; Principios de sistemas de polímeros, 2da. Ed., Editorial El Manual Moderno S.A. de C.V., México (1984).

[3] *Martínez de las Marías, P.*; Química y Física de los Altos Polímeros y Materias Plásticas, Editorial Alhambra, España (1982).

[4] *Billmeyer, F. W.*; Ciencia de los Polímeros, 2da. Ed., Editorial Reverté S.A., España (1978).

[5] *Cantow, H. J.*; Polydiacetylenes, Adv. in Polymer Sci., 63, Berlin (1984).

[6] *Bloor, D.; Chance, R. R.*; Polydiacetylenes, Martinus Nijhoff Publishers, Holanda (1985).

[7] *Thakur, M.*; Polym. Reprint, (1986).

[8] *Baughman, R. H.*; Polym. Reprint, (1986).

[9] *Misin, V. M. and Cherkashin, M. I.*; Russ. Chem. Rev. (1985), 54 (6), 562-593.

[10] *Neumann, W. and Sisl, H.*; Chemical Physics (1980), 50, 273-280.

[11] *Patel, G. N. et al.*; J. of the American Chemical Society (1978), 100 (21), 6644-6649.

[12] *Hori, Y. and Kispert, L. D.*; J. of the American Chemical Society (1979), 101 (12), 3173-3170.

[13] *Fieser, M.*; Reagent for Organic Synthesis, Wiley-Interscience Publication, vol. 12, USA (1989).

[14] *Cremlyn, R. J. W. and Still, R. H.*; Named and Miscellaneous Reactions in practical Organic Chemistry, Heinemann Educational Books LTD., Gran Bretaña (1967)

[15] *Chemia, D. S. and Zyss, J.*; Nonlinear optical of Molecules and Crystals, Academic Press Inc., vol. 2, USA (1987).

[16] *Gammabeam 651 PT variable dose rate gamma irradiator*; Atomic Energy of Canada LTD., Canada (1987).

[17] *Ace Glass Inc.*; Catalog 900, USA.