

82

*2. Ejen.*



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NUEVOS POLIESTERES QUE CONTIENEN  
GRUPOS DIACETILENICOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
RICARDO CRESCENCIO NEYRA VILLANUEVA



MEXICO, D. F. **TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



## **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.



JURADO ASIGNADO

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

PRESIDENTE	PROF. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
VOCAL	PROF. TAKESHI OGAWA MURATA
SECRETARIO	PROF. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
1er. SUPLENTE	PROF. OCTAVIO MANERO BRITO
2do. SUPLENTE	PROF. FRANCISCO LOPEZ SERRANO RAMOS

ESTE TEMA FUE DESARROLLADO EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA

SUPERVISOR TECNICO

  
DR. TAKESHI OGAWA MURATA

  
DR. SERGEI FOMINE

SUSPENTANTE

  
RICARDO C. NEYRA VILLANUEVA

# DEDICATORIAS

Por el respeto que me inspira, por la voluntad, tenacidad y fuerza que con sus consejos me ha dado a lo largo de mi carrera y de mi vida; Y como un reconocimiento, le dedico a usted Señor Fernando Floresgómez Gonzalez mi tesis, que para mí significa, el inicio de una profesión que me he propuesto llevar con todo mi entusiasmo y dignidad, para satisfacción de los míos y provecho de mi patria.

Reciba usted Señor, mi más profundo y merecido agradecimiento por el apoyo ilimitado con que me ha favorecido. Por su comprensión, por la confianza con que me distingue y por todo lo que me ha permitido aprender de usted.

A mis padres.

Como una pequeña recompensa por su gran esfuerzo.

A mi madre.

Con eterna gratitud y en reconocimiento a sus invaluable sacrificios para la culminación de mis estudios. A su sabiduría para conducirme y formarme como hombre y como persona.

A mi padre.

Por la profunda admiración que me inspira, por el gran ejemplo como padre, y por sus sabios consejos.

A ellos les Agradezco el haberme dedicado lo mejor que pudieron darme de su vida.

A mis hermanos: Luisa, Adriana, Rubén, Julio,  
Eduardo, Beatriz, Cuauhtémoc y Cecilia.

A Coral Contreras Abonce.

A la Familia Esparza Villanueva.

Y a todas aquellas personas cuyos nombres no  
necesito mencionar, que me han impulsado y  
acompañado a lo largo de las diferentes  
etapas de mi vida, en los momentos difíciles  
y en los momentos de satisfacción.

A cada una de ellas, Gracias, porque han  
aportado algo muy especial a mi persona.

Agradezco a mis asesores de tesis el Dr. Takeshi Ogawa y al Dr. Sergei Fomine por su paciencia para transmitirme sus conocimientos, al apoyo otorgado desinteresadamente y en favor del desarrollo de recursos humanos para la investigación en México.



# I N D I C E

# I N D I C E

Página

## CAPITULO I

<i>Introducción</i> .....	4
---------------------------	---

## CAPITULO II

### *Generalidades*

2.1	Los polímeros	
2.1.1	Conceptos básicos.....	15
2.1.2	Procesos de polimerización.....	16
2.1.3	El peso molecular y su distribución.....	18
2.1.4	Polímeros ramificados y reticulados.....	19
2.1.5	Textura de los polímeros.....	20
2.2	Historia de la Ciencia Macromolecular	
2.2.1	Primeras Investigaciones.....	21
2.2.2	El nacimiento de la Ciencia de los Polímeros.....	23
2.2.3	Primeros Desarrollos Industriales.....	25
2.3	Polimerización de Condensación.....	27
2.3.1	Tipos de reacciones de Condensación.....	29
2.3.2	Tipos importantes de Poliésteres.....	32
2.4	Polimerización de Adición	
2.4.1	Iniciación por radicales libres.....	33
2.4.2	Iniciación Iónica.....	39

2.5	Diferencias entre la Polimerización en cadena y la de Condensación.....	44
2.6	Caracterización de los Polímeros.....	47
2.6.1	Medida del tamaño y Peso Molecular.....	49
2.6.2	Análisis de Grupos Terminales.....	49
2.6.3	Espectroscopía Infrarroja.....	51
2.6.5	Análisis por Difracción de Rayos-X.....	61
2.6.6	Rayos-UV.....	66
2.6.7	Análisis Térmico.....	69
2.7	Acoplamiento Oxidativo.....	81

### CAPITULO III

	<i>Parte Experimental</i> .....	83
3.1	Síntesis de los Monómeros.....	84
3.1.1	Síntesis del Succinato de Di(butin-3-ilo).....	84
3.1.2	Síntesis del Adipato de Di(butin-3-ilo).....	85
3.1.3	Síntesis del Sebacato de Di(butin-3-ilo).....	85
3.2	Síntesis de los Polímeros.....	86
3.2.1	Síntesis del Poli(succinato de octa-3,5-diinileno).....	93

	Página
3.2.2 Síntesis del Poli(adipato de octa-3,5-diinileno).....	94
3.2.3 Síntesis del Poli(sebacato de octa-3,5-diinileno).....	95
 <b>CAPITULO IV</b>	
Resultados.....	96
 <b>CAPITULO V</b>	
Análisis de resultados.....	114
 <b>CAPITULO VI</b>	
Conclusiones.....	119
 <b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	 121

**CAPITULO I**  
**INTRODUCCION**

## INTRODUCCION.

### **Los Diacetilenos.**

Los diacetilenos (DAs) han recibido considerable atención desde que Wegner reportó la polimerización en estado sólido de algunos cristales DAs en 1969 (16). Esta polimerización es llamada Polimerización Topoquímica, y es considerada para indicar la transición directa desde el monómero cristalino a el polímero cristalino sin ningún cambio significativo en la estructura del cristal. Como este proceso se lleva a cabo en estado completamente cristalino, se obtienen Polidiacetilenos (PDAs) altamente conjugados, como se muestra en la figura 1.

Sin embargo, debe mencionarse que no todos los DAs sufren tal polimerización, muchos no polimerizan en estado sólido, y algunos polimerizan en estado fundido, dando polímeros amorfos. La Polimerización Topoquímica de DAs es típicamente un proceso controlado de retículo (16) y si los parámetros que intervienen en el no son favorables, el DA no polimeriza. Mas tarde se encontró que los PDAs son materiales útiles para aplicaciones (17) en óptica no lineal (ONL); subsecuentemente se han publicado muchos estudios sobre este tema (18,19). Sin embargo, Los PDAs tienen un punto débil muy importante; una pobre procesabilidad. Solo unos pocos DAs dan monocristales lo suficientemente grandes para sus aplicaciones (20), algunos DAs forman grandes monocristales pero ellos carecen de polimerizabilidad topoquímica. Muchos PDAs son insolubles en

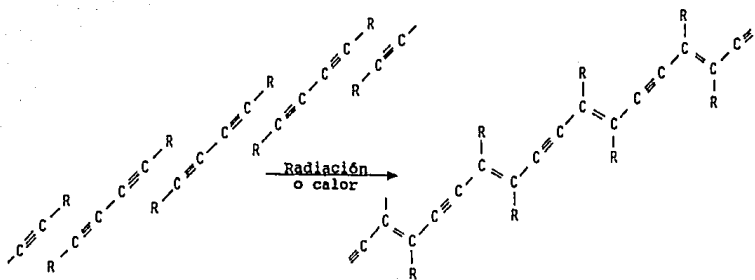


Figura 1. Polimerización Topoquímica de Diacetilenos.

solventes y significativamente infundibles de modo que no pueden ser procesados por métodos convencionales. De unos pocos PDAs solubles se han hecho delgadas películas y se han estudiado sus propiedades de óptica no lineal (21,22).

La Técnica de Langmuir-Blodgett permite obtener películas que contienen PDA, pero el proceso no es trivial, existiendo problemas como: Dificultades para controlar el espesor de las películas, imperfecciones en las mismas, policristalinidad de las películas, etc., los cuales aún no han sido solucionados. Otros procesos para obtener películas incluido la epitaxi- evaporación a vacío (23,24), la cristalización bajo tensión descrita por Thakur y Meyler (25), proceso interesante desde un punto de vista académico pero limitado para determinado tipo de DAs.

Si la formación de películas transparentes es esencial para aplicaciones de Óptica no Lineal (ONL) de PDAs, uno podría considerar la posibilidad de usar mezclas simples de PDAs con polímeros comunes transparentes. Si el volumen disperso de los microcristales es lo suficientemente pequeño, las películas resultantes serán ópticamente transparentes. Alternativamente, pueden prepararse polímeros procesables que contienen grupos DA y, después prepararse las películas: los grupos DA se pueden entonces polimerizar por irradiación o por calentamiento, resultando así en una red de PDA en la película del polímero.



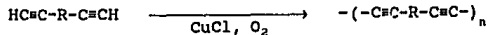
### Polímeros que contienen grupos Diacetilénicos.

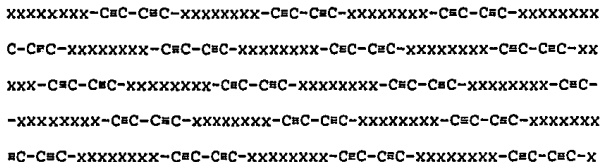
Los polímeros que contienen grupos DA en la cadena principal se pueden representar en la figura 2.

Los grupos xxxxx son espaciadores entre los grupos DA, y estos pueden ser ésteres, amidas, uretanos, carbonatos, alcanos, etc. Bajo irradiación o calentamiento estos polímeros sufren la llamada polimerización topoquímica de cruzamiento para dar materiales altamente reticulados de diversas tonalidades (rojos, azules). Sin embargo debe entenderse que no todos los polímeros que contienen DA sufren esta polimerización de entrecruzamiento. De igual forma como no todos los DAs polimerizan topoquímicamente, Los polímeros que contienen DA también requieren una disposición favorable de cristales.

Los polímeros que contienen DA se pueden preparar por la usual condensación o polimerización por adición de monómeros que contienen diacetilenos. Debido a que muchos grupos DA son inestables al calor, la polimerización se debe ser llevar acabo en condiciones moderadas, como la polimerización en solución a temperatura ambiente, o por policondensación interfacial, etc.

La ya conocida prolongada reacción de acoplamiento de monómeros diacetilénicos terminales, usando sales de cobre como catalizador, es otra de las reacciones de polimerización más útiles y se muestra de la siguiente forma:

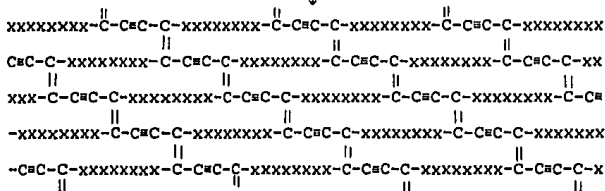




Calor

o

Radiación

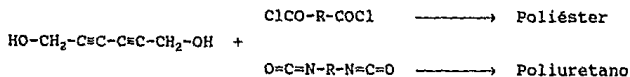


-XXXXXXXX- : Espaciador.

Figura 2.

Donde "R" es cualquiera de los grupos mencionados anteriormente.

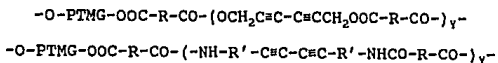
La policondensación del 2,4-hexadieno-1,6-diol con dicloruros de diácido o disocianatos fue reportado por Wegner (9), de la siguiente forma: Los polímeros resultantes son cristalinos, y algunos de ellos sufren reticulación topoquímica tomando una coloración roja o púrpura. Los polímeros tuvieron bajos pesos moleculares y las características de sus películas no se incluyeron en el informe.



De este diol que contiene en su cadena DA y cloruro de tereftaloilo, Yu (26) se pudo obtener un polímero con alto peso molecular. Se hizo una delgada película del polímero, la cual con un calentamiento a 150 °C durante 30 minutos cambió su coloración a café, indicando que había ocurrido una reticulación, se encontró que esta película tenía un valor de  $\chi^{(3)}$  de  $3.2 \times 10^{-10}$  esu (valor que corresponde a la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden) determinado por el método degenerado de mezcla de cuatro ondas a 532 nm.

Sin embargo, los poliésteres que contienen DA obtenidos del 3,3-butadiinilenodibencilalcohol y dicloruros de diácido no reticulan topoquímicamente (12,27). Polímeros altamente cristalinos y térmicamente estables, los cuales no experimentan una reticulación a temperaturas menores de 200 °C, son obtenidos cuando los diácidos tienen pequeños espaciadores, tales como el tereftalato e isoftalato.

Cuando el grupo diácido fué sebacoilo, la delgada película cambió su coloración a un rojo intenso bajo irradiación con luz UV a 100 °C, pero nuestros estudios de IR mostraron pequeñas reacciones de grupos DA y el polímero se convirtió en amorfo por medio de una reticulación. Para incrementar la sensibilidad de luz de los polímeros que contienen DA se han empleado largos grupos espaciadores (28,29). El flexible poliuretano, el poliéster, la poliurea o la poliamida, consisten de politetrametilenglicol (PTMG, PM=2000) que facilita una favorable disposición de grupos DA para una polimerización topoquímica en el polímero.



Donde R y R', fueron grupos aromáticos o grupos alifáticos.

Los polímeros obtenidos tuvieron un peso molecular moderado y alta sensibilidad a la luz, desarrollando una máxima absorción en la región de 500-600 nm con irradiación UV. Polímeros similares, tales como bloques de copolímeros de poliuretano-DA segmentados, se han sintetizado y sus propiedades ópticas, tales como absorción en la región visible, se han descrito por Rubner (11,30).

Las reacciones de poliacoplamiento oxidativo no han sido comúnmente usadas para la preparación de polímeros. En el caso del Acoplamiento de Eglinton, la piridina se usa como solvente, en el caso del Acoplamiento de Glaser el cloruro de amonio se usa como un

cocatalizador. Estas condiciones no son favorables para la polimerización. Hay (31,32) en 1960 aplicó estas reacciones de acoplamiento para la síntesis de una serie de polímeros que contenían en su cadena grupos DA, y Bardamova (33) reportó polímeros similares. Estos polímeros tuvieron poca importancia debido a su baja solubilidad, poca facilidad para la formación de películas, (ambas por su bajo peso molecular), y una pobre estabilidad térmica.

Más recientemente, poliésteres y policarbonatos que contienen DA se han preparado por poli-acoplamiento oxidativo de diésteres diacetilénicos y carbonatos (10) usando *N,N,N',N'*-Tetrametilen diamina (TMED) como cocatalizador. Se obtuvieron películas formadas de polímeros cristalinos las cuales sufrían una reticulación topoquímica de los grupos DA bajo irradiación UV. Las propiedades de óptica no lineal de tales películas no se han reportado. El policarbonato se descompone explosivamente cuando se calienta a temperaturas mayores de 85 °C.

Rutherford (36) ha reportado polímeros que contienen grupos DA aromáticos totalmente conjugados. Estos se prepararon por reacciones de poli-acoplamiento oxidativo de 2,5-dietiniltiofeno o 2,5-dietiniltieno(3,2-b)tiofeno usando un sistema catalítico TMED-CuCl en una mezcla de solventes, DMF/piridina a temperatura ambiente. Una reticulación parcial fué observada muchas veces durante la polimerización, y el polímero soluble tuvo un peso molecular hasta de 37,600. Los grupos DA en el polímero no sufrieron polimerización

topoquímica, pero la reticulación catalizada por calentamiento a 125-220 °C consume todos los triples enlaces. Algunos de los polímeros calentados tuvieron una conductividad de  $2 \times 10^{-6}$  S/cm y después utilizando  $AsF_5$  esta incrementó de 1 - 2 S/cm.

Recientemente se ha encontrado que si se escogen las condiciones adecuadas se pueden obtener polímeros con un alto peso molecular por este tipo de reacciones de poliacoplamiento oxidativo, como se mencionará a continuación:

Kwock (34) obtuvo polímeros que contienen grupos DA aromáticos en una mezcla de solventes de *O*-diclorobenceno (ODCB)/piridina con  $CuCl/TMED$ , los cuales tuvieron pesos moleculares cercanos a cien mil. Para formar películas los polímeros se debieron fundir obteniéndose un espesor de 1-2  $\mu m$ , siendo duras y transparentes. Sin embargo los grupos DA en los polímeros no presentaron sensibilidad a la luz, probablemente debido a su naturaleza amorfa. Sin embargo estos polímeros se pudieron reticular térmicamente a temperaturas mayores a 220 °C.

Fomine y Ogawa han preparado polímeros que contienen grupos aromáticos diacetilénicos. Ellos incluyen poliésteres los cuáles contienen grupos de butadiinilenodibencilo (12) y una serie de nuevas poliamidas conteniendo diacetilenos y de un alto peso molecular, consistentes de unidades de *m,m'*-butadiinilen-dianilida (13,35), con viscosidades inherentes mayores a 1.0 dl/g y solubles en solventes de amida tales como *N*-metilpirilidona (NMP). Se pueden hacer películas incoloras y transparentes a partir de sus soluciones, y que con

irradiación de luz UV, rayos-gamma, rayos de electrones, etc, cambian su coloración a azul. Las observaciones en el microscopio electrónico han revelado que las películas consisten de microcristales dispersos en una matriz amorfa. Sin embargo, dependiendo de  $n$   $\{-(CH_2)_n-\}$  del grupo espaciador, son obtenidas las películas amorfas, que no son sensibles a la luz y bajo calentamiento a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 hrs cambian su coloración a café. Se encontró que los valores de  $\chi^{(3)}$  de las películas azules mencionadas eran tan altos como  $2 \cdot 10^{-9}$  esu, y los de las películas amorfas cafés fueron del orden de  $10^{-10}$  esu. Ambos se midieron usando la técnica de degenerado de cuatro ondas de mezcla a 532 nm con 25 ps pulso obtenido desde una frecuencia duplicada Nd:Yag laser.

### OBJETIVO.

Los polímeros ocupan un lugar muy importante en la industria moderna. Los polímeros se utilizan en casi todo lo que nos rodea en la vida diaria; ya sea como plástico, hules, fibras, así como también partes de automoviles, en electrónica óptica, en órganos sintéticos, membranas, etc. y posteriormente ha surgido la industria de los polímeros de alta tecnología, con base en investigaciones llevadas a cabo por químicos, ingenieros y físicos.

La polimerización de compuestos diacetilénicos conjugados genera materiales cristalinos con propiedades ópticas no lineales, lo que los hace útiles en el campo de la electrónica.

También pueden ser usados como dosímetros de temperatura, en la fotolitografía y donde se requiera alta resistencia a la temperatura, así como en la fabricación de nuevos materiales (plásticos) cada vez más económicos e inovadores.

Los polímeros que contienen grupos diacetilénicos son materiales muy interesantes desde un punto de vista práctico para varias aplicaciones, tales como la susceptibilidad óptica no lineal, siendo considerados como uno de los materiales importantes para la alta tecnología.

Existen pocos estudios reportados sobre los polímeros que contienen grupos diacetilénicos en su cadena principal, y el Objetivo de este proyecto de investigación es precisamente la obtención de nuevos polímeros con las aplicaciones antes mencionadas, y obtenidos a partir de diésteres diacetilénicos, estudiándose sus propiedades térmicas y ópticas.



## **CAPITULO II**

### **GENERALIDADES**

## GENERALIDADES.

### 2.1 Los Polímeros.

#### 2.1.1 Conceptos Básicos.

Un *polímero* es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son *ramificadas* o interconectadas formando *retículos tridimensionales*. La *unidad repetitiva* del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al *monómero* o material de partida del que se forma el polímero. Así la unidad repetitiva del poli(cloruro de vinilo) es  $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ ; su monómero es el cloruro de vinilo,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ .

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama *grado de polimerización*. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Utilizando el poli(cloruro de vinilo) como ejemplo, un polímero de grado de polimerización 1000 tiene un peso molecular de  $63 \cdot 1,000 = 63,000$ . La mayoría de los polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras, tienen pesos moleculares entre 10,000 y 1,000,000.

Al contrario de muchos productos cuya estructura y reacciones eran bien conocidas antes de su aplicación industrial, algunos

polímeros se produjeron en escala industrial mucho antes de que su química o física fuera estudiada. El empirismo en las recetas, procesos y pruebas de control era cosa habitual.

El estudio de las propiedades de los polímeros comenzó gradualmente. Casi todos ellos fueron al comienzo llamados anómalos, pues tenían propiedades muy diferentes de las de los compuestos de bajo peso molecular. Pronto se cayó en cuenta, sin embargo, de que las moléculas de los polímeros son muchas veces mayores que las de las sustancias ordinarias. Se demostró que las supuestas propiedades anómalas de los polímeros eran normales para tales materiales, al ser incluidas las consecuencias de su tamaño en los tratamientos teóricos de sus propiedades.

Los enlaces químicos primarios a lo largo de las cadenas de polímeros se satisfacen por completo. Las únicas fuerzas entre moléculas son fuerzas de enlace secundarias de atracción, que son débiles en relación con las fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo bastante para impartir a las sustancias excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas.

**2.1.2 Procesos de polimerización.** Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory (1953) y Carothers (Mark 1940) en dos grupos conocidos como polimerización de *condensación* y de *adición* o, en una terminología más precisa, polimerización de *reacción por etapas* y de *reacción en cadena*.

La *polimerización de condensación* o de *reacción por etapas* es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos.

La *polimerización de adición* o de *reacción en cadena* implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado *radical libre*. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado *iniciador*. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero.

Con algunas excepciones, los polímeros formados por reacciones en cadena contienen solamente átomos de carbono en la cadena principal (*polímeros de homocadena*), mientras que los polímeros obtenidos por reacciones escalonadas pueden tener otros átomos, cuyo origen está en

los grupos funcionales del monómero, como parte de la cadena (polímeros de heterocadena).

2.1.3 El peso molecular y su distribución. Tanto en los polímeros de cadena como en los escalonados la longitud de la cadena es determinada por sucesos puramente aleatorios. En las reacciones por etapas, la longitud de cadena es determinada por la disponibilidad local de grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. En la polimerización de radicales, la longitud de la cadena es determinada por el tiempo durante el cual la cadena crece antes de difundirse hacia un segundo radical libre y que ambos reaccionen.

En cualquier caso, el producto polimérico contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes. Para algunos tipos de polimerización la *distribución* de pesos moleculares resultante se pueden calcular estadísticamente.

Dado que existe una distribución de pesos moleculares en cualquier muestra finita de polímero, la medición experimental del peso molecular puede dar sólo un valor medio. Diferentes valores medios son importantes. Por ejemplo, algunos métodos de medición del peso molecular cuentan en efecto el número de moléculas de una masa conocida de material. Por medio del conocimiento del número de Avogadro esta información conduce al peso molecular medio en número  $M_n$  de la muestra. Para los polímeros típicos, el promedio en número

queda cerca del máximo de la curva de distribución ponderal, o peso molecular más probable.

En otros experimentos tales como la dispersión de la luz, la contribución de una molécula al efecto observado es una función de su masa. Las moléculas pesadas se ven favorecidas en el proceso de promediar; resulta un *peso molecular medio en peso  $M_w$* .  $M_w$  es igual o mayor que  $M_n$ . La relación  $M_w/M_n$  se utiliza algunas veces para medir la amplitud de la distribución de pesos moleculares y se conoce como grado de polidispersidad.

**2.1.4 Polímeros ramificados y reticulados.** Por contraste con las moléculas de cadena lineal de las que hemos tratado hasta aquí, algunos polímeros tienen cadenas ramificadas, con frecuencia como resultado de reacciones laterales durante la polimerización. El término *ramificación* significa que las moléculas individuales son todavía discretas; quedan aún otros casos en los que se forman *estructuras de enlaces cruzados o reticulares*, como en la utilización de monómeros que contienen más de dos grupos reactivos en la polimerización por etapas. Si se sustituye por glicerol el etilenglicol en la reacción con un ácido dibásico, resulta un polímero reticulado tridimensional. En los últimos años se han sintetizado una variedad de estructuras ramificadas de polímeros, algunos con extraordinarias propiedades a elevadas temperaturas.

2.1.5 La textura de los polímeros. Las propiedades de los polímeros cristalinos son muy apreciadas. Los polímeros cristalinos son fuertes, duros, rígidos y generalmente más resistentes a los disolventes y agentes químicos que sus correspondientes no cristalinos. Ulteriores mejoras en estas propiedades deseables pueden lograrse por lo menos de dos maneras:

Primero, incrementando las fuerzas intermoleculares por medio de la selección de polímeros altamente polares, y utilizando cadenas de polímero inherentemente rígidas, cuyos puntos de fusión cristalinos pueden elevarse de modo que las propiedades mecánicas asociadas a la cristalinidad se conserven a altas temperaturas. En el presente se están haciendo grandes esfuerzos de investigación en esta dirección, que conduzca a obtener plásticos capaces de competir con los metales y cerámicos en aplicaciones industriales.

Segundo, las propiedades de los polímeros cristalinos se pueden mejorar en los materiales en forma de fibra por el proceso de orientación o estirado. El resultado es una mayor resistencia, rigidez y estabilidad dimensional asociadas con las fibras sintéticas.

## 2.2 Historia de la Ciencia Macromolecular.

### 2.2.1 Primeras Investigaciones.

**Polímeros naturales.** Los polímeros naturales han sido utilizados desde los tiempos remotos. Desde su comienzo el hombre ha dependido de la materia vegetal y animal para su sustento, protección, calefacción y otras necesidades y deseos. Las resinas y gomas naturales han sido usadas desde hace miles de años. El asfalto era utilizado en los tiempos prebíblicos; el ámbar era conocido de los antiguos griegos; y el mastique de goma era usado por los romanos.

Hace aproximadamente un siglo fueron reconocidas las singulares propiedades de los polímeros naturales. El término *coloidal* se propuso para distinguir a los polímeros como una clase aparte de los materiales que podían ser obtenidos en forma cristalina. El concepto fué posteriormente ampliado al de "estado coloidal de la materia", que era considerado similar a los estados gaseoso, líquido y sólido. Aunque útil para describir muchas sustancias coloidales, tales como los soles de oro y las soluciones de jabón, el concepto de un estado coloidal de la materia alcanzable reversiblemente carece de validez.

La hipótesis de que los materiales coloidales son de peso molecular muy alto es también bastante antigua, pero con anterioridad a los trabajos de Raoult y Van't Hoff en los años 1880, no existían métodos adecuados para la estimación de los pesos moleculares. Cuando se dispuso de métodos experimentales, se obtuvieron pesos moleculares que iban de 10000 a 40000 para sustancias tales como el caucho, el



almidón y el nitrato de celulosa. La existencia de grandes moléculas implicada por estas mediciones no fue aceptada por los químicos del tiempo por dos razones.

Primera, las verdaderas macromoléculas no eran distinguidas de otras sustancias coloidales que podían ser obtenidas también en forma no coloidal. Cuando un material de estructura bien conocida se observaba en el estado coloidal, su aparente alto peso molecular era considerado erróneo. De este modo se dio por sentado que la ley de Raoult de las disoluciones no se aplicaba a ningún material en el estado coloidal. Segunda, con frecuencia se recurría a complejos de coordinación y a la asociación de moléculas para explicar las estructuras poliméricas en términos de agregados físicos de pequeñas moléculas.

**Polímeros sintéticos.** En la búsqueda de compuestos puros en grandes rendimientos por los primeros químicos, fueron descubiertas muchas sustancias poliméricas y rápidamente descartadas como aceites, alquitranes o residuos no destilables. Algunos de estos materiales, sin embargo despertaron interés. El poli(etilen glicol) se preparó hacia 1860; los polímeros individuales con grados de polimerización hasta 6 fueron aislados y sus estructuras correctamente asignadas. Fue comprendido el concepto de estructura que se extiende hasta pesos moleculares muy altos por condensación continuada.

En las décadas siguientes se prepararon otros polímeros de condensación. Al ganar en popularidad las teorías de agregación

molecular, a estos productos se les asignó con frecuencia estructuras que comprendían pequeños anillos mantenidos juntos por fuerzas de enlace secundarias.

También se descubrieron algunos polímeros de vinilo. El estireno fue polimerizado ya en 1839, el isopreno en 1879, y el ácido metacrílico en 1880. Una vez más se les asignaron estructuras cíclicas mantenidas unidas por "valencias parciales".

### 2.2.2 El nacimiento de la ciencia de los polímeros.

Aceptación de la existencia de macromoléculas. La aceptación de la hipótesis macromolecular llegó en los años 1920, en gran parte por los esfuerzos de Staudinger (1920), quién recibió el Premio Nobel en 1953 por ser pionero en la defensa de este punto de vista. Propuso fórmulas de cadenas largas para el poliestireno, el caucho y el polioximetileno. Sus extensivas investigaciones de estos últimos polímeros no dejaron duda alguna sobre su estructura de cadena larga. Mediciones más cuidadosas de los pesos moleculares confirmaron las conclusiones de Staudinger, al igual que los estudios con rayos X, que mostraban las estructuras de la celulosa y otros polímeros compatibles con las fórmulas de cadena. La notable serie de investigaciones de Carothers (1929, 1931) proporcionó pruebas cuantitativas verificadoras de la teoría macromolecular.

El problema de los grupos terminales. Uno de los problemas que impedía la aceptación de la teoría macromolecular fue el problema de

Los grupos terminales de las moléculas de cadena larga. Dado que el modo de polimerización de un polímero típico es por lo menos de varios centenares, los métodos químicos para detectar los grupos terminales no tuvieron éxito al principio. Staudinger (1925) sugirió que no eran necesarios grupos terminales para saturar las valencias terminales de las cadenas largas; se las consideraba no reactivas debido al tamaño de las moléculas. Se formuló también la hipótesis de estructuras de grandes anillos (Staudinger 1928), y este concepto fue popular durante muchos años. No quedó claro que los extremos de las cadenas largas consisten en estructuras normales, de valencia satisfecha, hasta que Flory (1937) elucidó el mecanismo de la oligomerización por reacción en cadena. La presencia y naturaleza de los grupos terminales ha sido desde entonces investigada con detalle por métodos químicos (Price 1942, Joyce 1948, Bevington 1954).

El peso molecular y su distribución. Staudinger (1928) estuvo entre los primeros que reconocieron el gran tamaño de las moléculas de polímero, y en utilizar la dependencia con el peso molecular de una propiedad física, tal como la viscosidad de las soluciones diluidas (Staudinger 1930), para determinar los pesos moleculares de los polímeros. Comprendió también claramente que los polímeros sintéticos son polidispersos (Staudinger 1928). Unos años más tarde, Huggins (1935) distinguió inequívocamente los varios pesos moleculares obtenibles experimentalmente.

### 2.2.3 Primeros desarrollos industriales.

**Caucho.** La industria moderna de los plásticos comenzó con la utilización del caucho natural para gomas de borrar y en tejidos engomados unos años antes del descubrimiento de la vulcanización por Goodyear en 1839. En la década siguiente surgió tanto en Inglaterra como en Estados Unidos la industria del caucho. En 1951 el caucho endurecido o ebonita fue patentado y comercializado.

**Derivados de la Celulosa.** El nitrato de celulosa o nitrocelulosa, descubierto en 1838, fue comercializado con éxito por Hyatt en 1870. Su producto, celuloide, nitrato de celulosa plastificado con alcanfor, podía conformarse en una gran variedad de productos útiles por la aplicación de calor y presión. La nitrocelulosa encontró aplicación en la manufacturación de explosivos, películas fotográficas, fibras sintéticas, seda (Chardonnet), barnices para aeroplanos, lacas para automóviles y vidrios de seguridad para automóviles. La nitrocelulosa ha sido, a su vez, sustituida en todas estas aplicaciones por otros polímeros más adecuados y estables. El acetato de celulosa, descubierto en 1865, no fue utilizado comercialmente durante varias décadas por la baja solubilidad y falta de capacidad de teñido de los primeros productos de triacetato de celulosa. En los primeros años del siglo XX, la fabricación de compuestos no tan altamente sustituidos y más fácilmente solubles abrió el camino al desarrollo comercial de las fibras de rayón acetato y de los plásticos de acetato de celulosa. Posteriormente, se desarrollaron procesos por los que la celulosa misma podía ser

disuelta y reprecipitada por tratamiento químico. Estos procesos llevaron a la producción de la fibra de rayón viscosa y de película de celofán.

**Polímeros sintéticos.** El más antiguo de los plásticos puramente sintéticos es la familia de las resinas de fenol-formaldehído, de las que la bakelita de Baekeland fue el primer producto comercial. La producción en pequeña escala de resina y barnices fenólicos comenzó en 1907.

El primer uso comercial del estireno fue en cauchos sintéticos hechos por copolimerización con dienos en 1900. El poliestireno se produjo comercialmente en Alemania hacia 1930 y con éxito en los Estados Unidos en 1937. La producción en gran escala de resinas de cloruro-acetato de vinilo comenzó también en 1920.

Así pues, el último cuarto de siglo ha visto el desarrollo de casi todos los polímeros sintéticos hoy de uso común.

### 2.3 POLIMERIZACION DE CONDENSACION.

La polimerización de adición por radicales o iones es una reacción en cadena; la de condensación, no. En cuanto a factores cinéticos concierne, se trata, pura y simplemente, de una reacción normal. Y esto es así porque el tamaño molecular no influencia de modo apreciable la reactividad de los grupos funcionales situados en los extremos de las macromoléculas y, entonces, su reacción mutua es análoga a la equivalente en moléculas pequeñas. Los monómeros que se emplean para polimerizaciones de condensación son moléculas orgánicas normales, con los grupos funcionales corrientes. Para que se formen polímeros es preciso que la molécula sea, al menos, bifuncional, es decir, con una reactividad en dos sitios distintos, que permita crecer la cadena por reacción con otros grupos funcionales convenientes. Si el monómero es trifuncional, el crecimiento ocurre en tres direcciones; y todavía puede haber una funcionalidad superior a tres. En todos los casos la reacción de dos grupos funcionales forma una nueva función orgánica, que es lo que da carácter al polímero, y se separa una molécula de agua, o de otra sustancia. Así, la función alcohol reacciona con la función ácido carboxílico para formar la función éster, con desprendimiento de agua. Los glicoles, por reacción con ácidos dicarboxílicos, dan lugar a los poliésteres y las diaminas reaccionan también con los ácidos dicarboxílicos para producir las poliamidas. Por otro lado, las reacciones de condensación, que son muy lentas comparadas con las reacciones en cadena, se controlan fácilmente, y los pesos moleculares medios

alcanzables pueden ser variados a voluntad controlando el grado de condensación, y determinados fácilmente por análisis de grupos finales.

Si el punto de partida son monómeros puramente bifuncionales, el polímero resultante se compone de cadenas lineales, mientras que si existen monómeros de funcionalidad superior a dos, la estructura del polímero resultante deja de ser lineal. Y esto se refleja de modo marcado en las propiedades físicas del producto obtenido. Los polímeros lineales son solubles en disolventes; por la regularidad de su estructura suelen ser cristalinos y fundibles, a menos que el punto de fusión esté por encima de la temperatura de descomposición. En estos polímeros lineales de cada molécula, independientemente de su longitud, lleva siempre dos grupos funcionales libres y la condensación progresa hasta un punto tal del que ya es muy difícil hacerla pasar; los pesos moleculares medios alcanzables en estas condensaciones suelen ser del orden de 25,000 o menos, aunque en casos especiales pueden conseguirse mucho mayores. En las condensaciones no lineales, por el contrario, a medida que progresa la reacción el número de grupos funcionales libres que queda en la molécula de polímero va siendo mayor; aunque algunos queden sin reaccionar, la estructura se continúa por nuevas reacciones que producen cada vez moléculas más complicadas y con mayor posibilidad de condensación, hasta que, prácticamente, se ha formado un todo continuo, un retículo tridimensional, más o menos regular, en el que no tiene sentido hablar de moléculas ni de peso molecular. El paso a esta fase sólida suele ocurrir bruscamente, en el llamado <<punto gel>>, en el cual la fase viscosa se transforma de repente en un gel

elástico; antes de llegar al punto gel, todo el polímero es soluble en disolventes y es fusible; más allá de este momento, el polímero deja de ser completamente soluble en los disolventes y ya no es fundible. Estos efectos se deben a la formación de un retículo tridimensional mucho más irregular que las ordenadas estructuras lineales; por esta razón, los polímeros tridimensionales suelen ser de naturaleza no cristalina.

### 2.3.1 Tipos de reacciones de Condensación:

**Poliésteres.** Las reacciones de poliesterificación se han estudiado extensamente por Carothers y su equipo de investigación en sus trabajos iniciales con polímeros; desde entonces, el campo se ha ido ampliando tanto más, cuantas más patentes importantes se han desarrollado industrialmente. A continuación se someterán a consideración las reacciones generales de formación de poliésteres con preferencia sobre los métodos específicos para obtener polímeros prácticos; en general se pueden obtener por cualquier método que pueda aplicarse a un éster ordinario, teniendo en cuenta las restricciones usuales que se usan en la preparación de polímeros. La reacción debe dar el polímero con alto rendimiento e incontaminado del éster inicial; con estos dos factores siempre presentes, podemos asentar como métodos más generales para obtener poliésteres las siguientes reacciones:



## 1. Esterificación Directa.

Esta reacción se realiza con normalidad mientras no existan problemas de solubilidad; el catalizador es, generalmente, una sal metálica que para este fin poseerá una acidez suficiente; el agua que se forma en la reacción se debe de eliminar continuamente y asimismo se cuidará el control de la temperatura, con objeto de que no se produzca la hidrólisis del éster; el problema práctico más difícil surge de la eliminación del agua de la masa viscosa del polímero. El catalizador no deberá ser tan activo como para originar la formación de un éster a partir de dos unidades del glicol, porque esta reacción secundaria destruirá las proporciones estequiométricas de los grupos reaccionantes y será causa de introducción de una nueva unidad monómera en la cadena y como consecuencia alguna irregularidad casual que implica un punto de fusión más bajo y propiedades diferentes a las del verdadero polímero del glicol utilizado.

## 2. Transesterificación.

Este proceso, con frecuencia, da buenos resultados; así, ácidos insolubles tal como el tereftálico da un éster metílico soluble y, por este motivo, puede usarse para una transesterificación; el catalizador de la reacción es ordinariamente una sal básica y de entre éstas se utilizan, con frecuencia, alcoholatos de sodio, magnesio, aluminio y litio. Como el alcohol debe ser eliminado a tan bajo punto de ebullición como sea posible, se escogen los ésteres

metilicos (bajo punto de ebullición del metanol); este método se utiliza extensamente en la preparación del politereftalato de etilenglicol. En la reacción que se efectúa una esterificación y una transesterificación es muy importante tener en cuenta la proporción de los reactivos; prácticamente se utiliza con frecuencia un exceso de glicol al principio y se elimina posteriormente por destilación para lograr una proporción que permita sólo la formación de polímeros de alto peso molecular.

### 3. ANHIDRIDO Y GLICOL.

Este método es especialmente válido para la preparación de los ésteres ftálicos llamados resinas alquidicas, que se emplean como blanqueantes de superficies; normalmente se forman intermedios complejos que consideraremos más adelante con todo detalle.

### 4. CLORUROS DE ACIDO Y GLICOLES.

El método tiene limitaciones definidas con algunos glicoles por realizarse una reacción secundaria en la que se reemplaza el OH por un hidrógeno, destruyéndose un hidroxilo del glicol y produciéndose la terminación de la reacción de polimerización, porque se forman polímeros de bajo peso molecular; esto no ocurre cuando se utilizan aceptores básicos para el cloruro de hidrógeno que favorecen la reacción de polimerización. Flory y Leutner encontraron que el

decametilenglicol y el cloruro de ácido tereftálico pueden formar un poliéster por esta reacción de un peso molecular superior a 35,000. Los difenoles se pueden transformar por este método en poliésteres.

#### 5. SALES DE ACIDOS DICARBOXILICOS Y UN DERIVADO DIHALOGENADO.

Teóricamente, este es un método satisfactorio para la obtención de poliésteres, pero en ningún caso parece ser que se haya utilizado extensamente; la sal que se forma (XNa) es muy difícil de eliminar del polímero y, por otra parte, la reacción en muchos casos es lenta y los rendimientos bajos.

#### 2.3.2 Tipos importantes de poliésteres.

El politereftalato de etilenglicol es representativo de los polímeros lineales altamente cristalinos que han alcanzado importancia como fibras sintéticas (Teryleno, Dacron) y películas (Mylar); la mayoría de los poliésteres, menos los que poseen un encañamiento reticular elevado que aumenta su insolubilidad se hidroliza lentamente debido a su alta cristalinidad e insolubilidad, por lo que se utiliza para producir películas y fibras excelentes. El <<estirado en frío>> (aumentando varias veces su longitud original) del material es necesario para dar por cristalización una orientación adecuada y alta resistencia a la tensión; la formación del poliéster

y también la hidrólisis están afectadas por los mismos factores, que influyen ordinariamente en la esterificación y en la hidrólisis; si una parte del alcohol o del ácido son impedidos estéricamente, las reacciones caminan muy lentamente. Los alcoholes terciarios se deshidratan más rápidamente que se esterifican, siendo los secundarios intermedios en este sentido entre los primarios y los terciarios. Los hidroxiacidos son útiles para la producción de poliésteres si el espaciamento entre los grupos funcionales es adecuado y presentan la ventaja de que no requieren cuidadoso balance de materiales, porque la misma molécula proporciona la estequiometría de la reacción. Algunas de las lactonas pueden abrirse para dar poliésteres lineales, de la misma forma que algunos poliésteres lineales pueden romperse para dar ésteres cíclicos.

## **2.4 POLIMERIZACION DE ADICION.**

### **2.4.1 Iniciación por radicales libres.**

Está bien establecido hoy en día que la polimerización de adición de los monómeros vinílicos es un tipo de reacción en cadena, acaso el más simple, puesto que el único cambio que sufren los radicales que propagan la reacción es en el tamaño molecular; en la mayoría de otros procesos en cadena existen dos especies portadoras, lo cual hace el análisis del problema mucho más complejo. Podemos distinguir

en el proceso de polimerización tres fases: a) *creación de moléculas activas* a partir del monómero, de relativa inactividad, por un cierto mecanismo de iniciación; esta reacción implica, usualmente, la producción de radicales primarios por medios térmicos, fotoquímicos o mediante un iniciador apropiado; b) *propagación* de la polimerización en cadena por reacción de los radicales y las moléculas de monómero, formándose macro-radicales, y c) *terminación* del proceso de crecimiento por destrucción de los centros radicales bien mediante reacción mútua o bien con otras moléculas de sustancias presentes en la reacción. En esta última fase se produce ya el polímero inerte.

Una reacción en cadena tiene algunas características que la diferencian de los procesos normales. Por ejemplo, si la energía de activación en la fase inicial se suministra en forma de radiación, el rendimiento cuántico (número de moléculas que reaccionan por cuanto de luz absorbido) suele ser muy superior a la unidad. La ley de Einstein estipula que un cuanto de energía sólo puede producir un proceso primario. Pero en las reacciones en cadena la molécula o átomo activo que resulta en este proceso primario puede ser responsable de la transformación ulterior de un número muy grande de moléculas. Otra característica importante de las reacciones en cadena es su sensibilidad a los inhibidores. Cantidades muy pequeñas de sustancias capaces de reaccionar con átomos o radicales pueden detener completamente la reacción durante un tiempo determinado. En una reacción normal esto no ocurre; la reacción puede detenerse empleando el inhibidor como un ponente más, es decir, en cantidades estequiométricas, pero pequeñas cantidades no ejercen efectos notables. Esto indica que el inhibidor, en las reacciones en cadena,

separa algo capaz de provocar la transformación ulterior de un número muy grande de moléculas. Este lago son los radicales que se van formando en el proceso de iniciación.

Cuando suministramos energía a un cierto monómero mediante cualquier mecanismo de iniciación, las moléculas activadas, cuyo número depende de la energía de activación requerida y de la temperatura, se encuentran en presencia de un número mucho mayor de moléculas de monómero no activadas. Ahora bien, de los tres procesos indicados la iniciación es el más difícil, porque su energía de activación es la más elevada. Las fases de propagación y terminación suelen tener muy bajas energías de activación, generalmente inferiores a 10 Kcal/mol, y por eso son reacciones rapidísimas. Las moléculas de monómero activas crecen, pues, con gran rapidez hasta lograr un tamaño que está limitado por la existencia de la reacción de terminación. Por otro lado, la distribución de energía en esa numerosa población de moléculas activas y no activas que constituye el sistema inicial está sometida a las leyes estadísticas naturales de la probabilidad. Unida a esta causa está el hecho de que los centros activos sufren diversos azares durante el proceso, por lo cual cada uno de los radicales que inicia el crecimiento da lugar a una cadena de longitud determinada, y la ulterior distribución de tamaños en el polímero muerto puede representarse igualmente por curvas de probabilidad del tipo de la curva de Gauss.

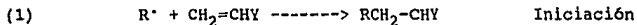
Una vez iniciada la polimerización prosigue, de acuerdo con las condiciones experimentales establecidas, aumentando la concentración de radicales hasta que se alcanza un estado estacionario; entonces, la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación.

Pero antes y después de este momento existe una fase en la que el proceso es no-estacionario. Al principio, se está construyendo la concentración de radicales. Al final, cuando las condiciones de polimerización cesan, la concentración estacionaria <<decae>> a un valor cero. Ambos estados son igualmente importantes para el estudio cinético del proceso.

#### Mecanismo de la polimerización iniciada por radicales libres.

Se cree generalmente que este tipo de polimerización comprende tres tipos distintos denominados: iniciación, propagación y terminación. Estos pasos ordinariamente se aplican a todos los tipos de polimerizaciones, sean o no iniciadas por radicales libres, pero desarrollaremos aquí sólo los casos en el que el proceso transcurre por iniciación por radicales libres en el paso inicial.

Se pueden representar estos pasos por las siguientes ecuaciones:

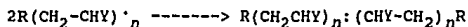


En donde un radical ataca a la olefina y se produce un nuevo radical, formado por el fragmento iniciador y una de las unidades del monómero.

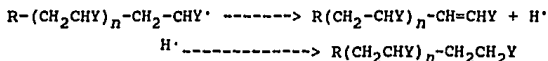


Este paso es muy rápido, y si las condiciones son favorables para el crecimiento no se producen polímeros de bajo peso molecular.

(3) La terminación se puede producir de diversas formas; el acoplamiento es la terminación producida por la unión de dos radicales de peso molecular elevado.



La desproporciónación implica una terminación por transferencia de hidrógeno para completar otra molécula o comenzar una nueva cadena. Se ha sugerido que la desproporciónación da un hidrógeno radical:



o una nueva cadena  $\text{H}-(\text{CH}_2\text{CHY})'$ . Pero es más probable que esto sea sólo un caso especial de transferencia de cadena, en el que una cadena creciente toma un hidrógeno de otra cadena en crecimiento o de una molécula polímera.

La transferencia de cadena es también un mecanismo de terminación, que implica el uso de un agente de transferencia de cadena que es capaz de comenzar una cadena y finalizar otra; tales agentes se han denominado <<telomerizantes>> (del griego: telos, que significa fin).



## **Sistemas de polimerización.**

La polimerización de los compuestos vinílicos por iniciación por radicales libres se puede realizar en sistemas de polimerización en masa, disolución, suspensión o emulsión; en estos procesos existen las consiguientes ventajas y desventajas. Cuando se utiliza la polimerización en masa, el iniciador es generalmente un compuesto que se descompone rápidamente para dar radicales en cantidad adecuada a temperaturas relativamente bajas. La polimerización en masa se utiliza actualmente de una manera amplia para recubrir objetos de formas especiales en los que no se puede realizar el moldeado a temperaturas elevadas, por ejemplo, moldeando un polímero de metacrilato de metilo sobre objetos que se destruirían por el calor, tales como una flor, un insecto u otras materias frágiles. Cuando la polimerización en masa se realiza con grandes cantidades se hace serio el problema de la transferencia de calor, porque en las partes calientes de la masa de polimerización se originan descomposiciones y reacciones laterales; parte del cloruro de polivinilo se fabrica por polimerización en masa, pero el polímero no es soluble en el monómero y se deposita en forma de un polvo finamente dividido.

La polimerización en disolución, con frecuencia, no es enteramente satisfactoria, porque la longitud del polímero crece, haciéndose la viscosidad de la disolución muy elevada, con lo que la agitación facilita la transferencia de calor, pero a veces llega a efectuarse con dificultad. Existen métodos de polimerización que se utilizan comercialmente, en los que el monómero se coloca en un disolvente, y al llegar a ciertas magnitudes en su crecimiento, el

polímero se hace insoluble quedando en suspensión en forma de granos o partículas; este procedimiento es satisfactorio para el metacrilato de metilo en disolución metanólica y para el acrilonitrilo en disoluciones acuosas. El iniciador de la reacción empleado puede ser soluble en el disolvente y producir radicales a las temperaturas de polimerización deseadas. La transferencia de cadenas interfiere con muchas de las experiencias de polimerización en disolución; por otra parte, pocos disolventes son lo suficientemente inertes al ataque por el radical libre.

#### 2.4.2 Iniciación Iónica.

La polimerización por reacción en cadena se sabe que tiene lugar por varios mecanismos distintos de los que implican radicales libres. Entre ellas son prominentes las reacciones en las que los portadores de las cadenas son iones carbonio (*polimerización catiónica*) o carbaniones (*polimerización aniónica*). Además, la polimerización puede tener lugar por mecanismos todavía no confirmados en detalle que hagan intervenir compuestos de coordinación entre el monómero, la cadena creciente y un catalizador, usualmente sólido (*polimerización por coordinación*).

Los mecanismos de estas polimerizaciones están menos plenamente comprendidos que los de la polimerización vía radical, por diversas razones. Los sistemas de reacción son frecuentemente heterogéneos, con intervención de catalizadores inorgánicos y monómeros orgánicos. Pueden producirse efectos inusitadamente grandes por la presencia de

un tercer componente (*cocatalizador*) en muy pequeña concentración. La polimerización conduce con frecuencia a un polímero de peso molecular muy alto con una velocidad extremadamente elevada, lo que aumenta enormemente la dificultad de obtener datos cinéticos o incluso resultados reproducibles.

El tipo de monómero que mejor polimeriza por cada mecanismo está relacionado con la polaridad del monómero y con la fuerza ácido-base del ión formado. Los monómeros con grupos donadores de electrones unidos a carbonos con enlaces dobles forman iones carbonio estables y polimerizan mejor con catalizadores catiónicos. A la inversa, los monómeros con sustituyentes aceptores de electrones forman aniones estables y precisan catalizadores aniónicos. En lo que pudiera considerarse un caso intermedio, la polimerización por radical libre se ve favorecida por una moderada captación de electrones del doble enlace más conjugación en el monómero. Muchos monómeros pueden polimerizar por más de un mecanismo, incluida la polimerización por coordinación.

La iniciación de la polimerización iónica implica, usualmente, la transferencia de un ión o de un electrón a o desde un monómero, con la formación de un par iónico. Se cree que el contraión de este par permanece próximo al extremo de la cadena creciente durante toda su vida, particularmente en medios de baja constante dieléctrica. Por contraste con la polimerización por vía radical, la terminación nunca implica la reacción entre dos cadenas crecientes, sino que tiene lugar usualmente la reacción unimolecular de una cadena con su contraión, o una reacción de transferencia que deja una especie demasiado débil para propagarse. Un agente que retarda la

polimerización por vía radical, tal como el oxígeno, tiene a menudo poca influencia sobre la polimerización iónica, pero las impurezas que neutralizan a los catalizadores impiden la reacción, y muchos compuestos aromáticos, heterocíclicos, olefínicos o acetilénicos retardan o terminan la polimerización iónica.

---

*Tipos de polimerización en cadena adecuados para los monómeros corrientes (Lenz).*

<u>Tipo de monómero</u>	<u>Mecanismo de polimerización</u>			
	<u>Radical</u>	<u>Catiónica</u>	<u>Aniónica</u>	<u>Coordinación</u>
Etileno	+	+	-	+
Propileno y $\alpha$ -olefinas	-	-	-	+
Isobutileno	-	+	-	-
Dienos	+	-	+	+
Estireno	+	+	+	+
Cloruro de vinilo	+	-	-	+
Cloruro de vinilideno	+	-	+	-
Fluoruro de vinilo	+	-	-	-
Tetrafluoretileno	+	-	-	+
Eteres vinílicos	-	+	-	+
Esteres vinílicos	+	-	-	-
Esteres acrílicos y metacrílicos	+	-	+	+
Acrilonitrilo	+	-	+	+

---

#### 2.4.2.1 Polimerización Catiónica.

La polimerización catiónica difiere de la iniciada por radicales libres, especialmente en los pasos de iniciación y terminación. Los iniciadores son ácidos de Lewis, tales como el trifluoruro de boro, cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, cloruro estánico, ácido sulfúrico y otros ácidos fuertes donadores de protones. Todos ellos, excepto posiblemente los ácidos fuertes, necesitan un cocatalizador para iniciar la reacción, que suministra hidrógeno, y en cada caso se cree que el iniciador real es un ( $H^+$ )protón, lo que lleva implícito que uno de los grupos finales del polímero obtenido sea un átomo de hidrógeno.

Los monómeros que polimerizan mejor por iniciación catiónica son las olefinas sustituidas que poseen grupos relajadores de electrones y los dienos, que se han considerado como un grupo aparte. El propileno no produce altos polímeros por iniciación catiónica. No se han encontrado cantidades apreciables de polímeros iniciados catiónicamente de los acrilatos, acrilonitrilo y determinadas olefinas sustituidas.

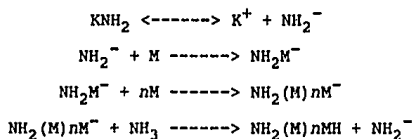
Un exceso de humedad impide la polimerización, mientras que pequeñas cantidades de agua actúan como cocatalizadores. Temperaturas altas reducen el peso molecular del polímero, incluso más rápidamente que una polimerización iniciada por radicales. Otros cocatalizadores que ceden protones actuarán iniciando la polimerización con catalizadores del tipo de Friedel-Crafts; diferentes catalizadores que actúan sobre una misma olefina, poseen sus óptimos de actividad a temperaturas muy diferentes. Se ha puesto de relieve que un

incremento en la constante dieléctrica del medio aumenta la cantidad y el grado de polimerización de los polímeros. Como detalle técnico muy importante en la práctica de estas reacciones, los disolventes de bajo punto de ebullición como el etileno, hacen que la mezcla de polimerización se mantenga a la temperatura deseada por el enfriamiento producido en su evaporación.

#### 2.4.2.2 Polimerización Aniónica.

Beaman demostró que el sodio en amoniaco líquido a  $-75^{\circ}\text{C}$  en un iniciador eficaz en la polimerización del  $\alpha$ -metil acrilonitrilo. Fue éste el primer caso en que se aceptó la polimerización aniónica en cadena. También encontró que con esta mezcla de reactivos también polimerizaban el acrilonitrilo, acrilato de metilo y el metacrilato de metilo. Otros iniciadores aniónicos que estudió fueron los reactivos de Grignard y el sodio trifenilmetano (tritisilodio).

Higginson y Wooding investigaron la cinética de la polimerización del estireno con amiduro potásico en amoniaco líquido y vieron que el mecanismo de la reacción podría explicarse de la siguiente forma:



Se sabe que dienos, concretamente el 1,3-butadieno e isopreno, pueden polimerizarse por la acción de metales alcalinos y derivados alquílicos de los metales alcalinos; estas reacciones pueden tener también un carácter aniónico. Un caso evidente para distinguir las polimerizaciones aniónicas de las producidas por radicales se basa en que las polimerizaciones iónicas no son inhibidas por la t-butil pirocatequina, que posee la facultad de destruir los radicales libres. Hasta el presente, ninguna polimerización vinílica de iniciación aniónica se ha utilizado en gran escala industrialmente; tienen en común con las polimerizaciones catiónicas la propiedad de reaccionar rápidamente a temperaturas muy bajas.

#### 2.5 diferencias entre la polimerización en cadena y la de condensación.

Estas diferencias surgen de la índole específicamente distinta de ambos tipos de reacciones. En una polimerización en cadena, desde el mismo comienzo, se forman ya moléculas de polímero con una longitud análoga a la que tienen las últimas moléculas de polímero que se forman cuando apenas existe monómero, supuesto que no existan efectos secundarios de autoaceleración. En este comienzo, la mezcla de reacción se compone de casi todo el monómero más una pequeñísima cantidad de polímero completamente desarrollado. Si la polimerización prosigue, ocurre que el monómero se va convirtiendo -a una velocidad vertiginosa, pero en incrementos pequeñísimos (recuérdese que la

concentración estacionaria de radicales es del orden de  $10^{-8}$  mol/l)- en polímero inerte, hasta que todo él ha desaparecido. En una polimerización de condensación, por el contrario, en el mismo comienzo, casi todo el monómero ha desaparecido, pero los polímeros formados son de muy bajo peso molecular. La reacción progresa lentamente por reacción de los polímeros unos con otros y con el monómero residual, al azar, y para alcanzar altos pesos moleculares debe forzarse la reacción hasta el límite de condensación posible; esto suele consumir mucho tiempo. La reacción de dos especies polímeras en crecimiento es posible en la reacción de condensación, formándose una cadena más larga que continúa la polimerización. En la polimerización de adición, este proceso equivalente conduce a la destrucción de los centros activos de las especies portadoras de actividad, formándose polímero inerte.



---

*Diferencias entre los mecanismos de polimerización en cadena y por etapas.*

<u>Polimerización en cadena</u>	<u>Polimerización por etapas</u>
Sólo la reacción de crecimiento adiciona a la cadena una unidad repetitiva cada vez.	Cualesquiera dos especies moleculares presentes pueden reaccionar.
La concentración de monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece al comienzo de la reacción: cuando el Grado de Polimerización es = 10 , queda menos de 1% de monómero.
Se forma rápidamente el alto polímero; el peso molecular cambia poco en el transcurso de la reacción.	El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción.
Tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco al peso molecular.	Tiempos de reacción largo son esenciales para obtener pesos moleculares elevados.
La mezcla de reacción contiene solamente monómero, alto polímero, y unos $10^{-8}$ partes de radicales en crecimiento.	En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes, y tienen una distribución calculable.

## 2.6 CARACTERIZACION DE POLIMEROS.

La motivación primaria para determinar la estructura de la cadena de un polímero esta relacionada con la composición y características de las propiedades del polímero en su uso final. Si la cadena de un polímero es completamente caracterizada y la estructura básica de sus propiedades es conocida, la polimerización puede ser optimizada y controlada para producir las mejores propiedades posibles del sistema químico.

Cuando el problema de caracterización a una cadena de un polímero es considerado, la dificultad de esa tarea parece insuperable. Realmente, uno no puede esperar que la determinación de las posiciones atómicas o coordinados espaciales de cada átomo en una cadena de polímero sintética sea de la misma forma como si fuera una simple molécula. Sin embargo si solo una estructura molecular es complicada, y aún si las técnicas apropiadas fueran aprovechables (hay técnicas que no) tomaría siglos obtener resultados precisos.

Para una sola cadena polimérica con solo dos elementos estructurales diferentes, 0 y 1, el número de las diferentes estructuras posibles de la cadena polimérica es  $2^N$ , Donde N es un número muy grande, que es 10000 o mayor. Por lo cual ese no es un punto que defina completamente la coordinación espacial de los átomos en una sola cadena polimérica. Algunas de las posibles variables estructurales encontradas en polímeros sintéticos son como las siguientes:

-Peso Molecular.

-*Defectos Químicos*: impurezas en los reactivos, isomerización del monómero y reacciones análogas.

-*Defectos de encadenamiento*: posicional, estereoespecífico, ramificaciones e isómeros cíclicos.

-*Conformaciones de la cadena*: cadenas de arreglo inflexible y cadenas amorfas flexibles.

-*Efectos Morfológicos*: fases cristalinas, regiones interfaciales y confusas. La lista es larga, y algunos polímeros muestran algunas de esas variables estructurales simultáneamente. Por esto el número de estructuras posibles para una sola cadena es muy grande.

El problema es además complicado debido al hecho de que la naturaleza de la distribución de las variables estructurales a lo largo de la cadena tienen influencia sobre las propiedades. Los siguientes términos básicos son usados para definir una estructura polimérica:

-La *composición* de una molécula define la naturaleza de los átomos y su tipo de enlace independiente de su arreglo espacial.

-La *configuración* de grupos químicos caracterizan el estado químico de una molécula. Diferentes configuraciones constituyen diferentes especies químicas y no pueden ser convertidas en alguna otra sin la ruptura de los enlaces químicos.

-La *conformación* de grupos químicos caracterizan el estado geométrico de una molécula. Diferentes conformaciones de una molécula pueden ser producidas por rotación de un solo enlace sin la ruptura de enlaces químicos. Cambios en conformación surgen de las consideraciones físicas tales como temperatura, presión, tensión y estiramiento.

### **2.6.1 Medida del peso y tamaño molecular.**

Los pesos moleculares de los polímeros pueden determinarse por métodos químicos o físicos de análisis de grupos funcionales, por medida de propiedades coligativas, dispersión de luz, ultracentrifugación, o por medida de la viscosidad de disoluciones diluidas. Todos estos métodos excepto el último son, en principio, absolutos. Los pesos moleculares se pueden calcular sin hacer referencia a calibrado alguno por otro método. La viscosidad de soluciones diluidas, sin embargo, no es una medida absoluta de la masa molecular. Su valor reside en la sencillez de la técnica y en el hecho de que puede relacionarse empíricamente con la masa molecular para muchos sistemas.

Con la excepción de algunos tipos de análisis de grupos finales, todos los métodos para la determinación de masas moleculares necesitan como condición indispensable la disolución del material polimérico; y todos ellos implican una extrapolación a dilución infinita o trabajar con un disolvente a la temperatura de Flory en la que alcance la disolución un comportamiento ideal (ref.3).

### **2.6.2 Análisis de grupos terminales.**

La determinación de masas moleculares por medio del análisis de grupos requiere que el polímero contenga un número conocido de grupos determinables por molécula. La naturaleza de cadena larga de los

polímeros limita tales grupos a los grupos terminales. Así, el método corrientemente se reseña como análisis de grupos terminales. Puesto que los métodos de análisis de grupos terminales cuentan el número de moléculas en un peso dado de muestra, ellos nos suministran el peso molecular medio en número para materiales polidispersos. Estos métodos son poco sensibles para polímeros con masas moleculares muy elevadas, ya que la fracción de grupos terminales es demasiado pequeña para medirla con precisión. Aunque los procedimientos publicados indican con frecuencia la pérdida de precisión se produce a partir de masas moleculares por encima de 25 000, no hay duda de que la adopción de técnicas más sensibles, tales como la cromatografía de gases o la espectrometría de masas para determinar los productos de reacción pueden elevar este límite por lo menos por un factor de 10. Consideraciones semejantes se aplican al empleo de la espectrometría infrarroja para las medidas de grupos terminales.

La discusión de los métodos de grupos terminales se ha dividido adecuadamente para tratar por separado los polímeros de condensación y de adición, debido a la indiferencia que se encuentra normalmente en los tipos de grupos terminales.

**Polímeros de condensación.** El análisis de grupos terminales en los polímeros de condensación implica normalmente métodos químicos de análisis de grupos funcionales. Grupos carboxílicos en poliésteres (Pohl 1954) y en poliamidas (Waltz 1947) son valorados directamente con una base en un disolvente alcohólico o fenólico, mientras que los grupos amino en poliamidas pueden valorarse con un ácido bajo condiciones semejantes (Waltz, 1947). Los grupos hidroxilo se

determinan corrientemente por reacción de los mismos con un reactivo valorable (Ogg 1945, Conix 1958), aunque también se ha utilizado la espectrometría infrarroja (Ward 1957, Daniels 1958). Los métodos químicos están con frecuencia limitados por la insolubilidad del polímero en los disolventes adecuados para la valoración.

**Polímeros de adición.** No se han encontrado procedimientos generales para el análisis de grupos terminales en los polímeros de adición a causa de la variedad de tipos y origen de los grupos terminales. Cuando se conoce bien la cinética de la polimerización, el análisis puede realizarse por los fragmentos del iniciador que contienen grupos funcionales identificables (Evans 1947), elementos (Price 1943), o átomos radiactivos (Beyington 1954); o por grupos terminales que se forman a partir de reacciones de transferencia con el disolvente (Mayo 1943, Joyce 1948); o a partir de grupos terminales no saturados en polietileno lineal y poli- $\alpha$ -olefinas, como en el análisis por espectrometría infrarroja de grupos vinilos (Billmeyer 1964).

### 2.6.3 Espectroscopía infrarroja.

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y de las microndas. De enorme uso práctico para el químico orgánico es la porción limitada entre 4000 y 666  $\text{cm}^{-1}$ .

Una molécula sumamente simple puede dar lugar a un espectro extremadamente complejo. El químico orgánico se beneficia con esta complejidad cuando iguala el espectro de un compuesto desconocido en contra del correspondiente a una muestra auténtica. La correlación pico a pico constituye una excelente prueba para la identificación.

Ya que no dependemos exclusivamente del espectro infrarrojo para la identificación, no se requiere el análisis detallado del espectro.

#### **Teoría.**

Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja en la gama de aproximadamente  $10,000-100\text{ cm}^{-1}$  y la convierte en energía de vibración molecular. Esa absorción también se cuantifica, pero el espectro de vibración aparece como bandas y no como líneas, debido a que un cambio de energía vibracional simple va acompañado de varios cambios de energía rotacional. Son estas bandas de energía vibracional-rotacional, particularmente las que se presentan entre  $4000$  y  $666\text{ cm}^{-1}$ , las que son de nuestro interés. La frecuencia o la longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Las posiciones de banda en los espectros infrarrojos se presentan ya sea como longitudes de onda o como números de onda. La micra ( $10^{-6}$  metros) se ha utilizado comúnmente desde hace mucho tiempo como unidad para la longitud de onda en la espectrometría infrarroja, pero recientemente el término micra ha sido sustituido por el de micrómetro ( $10^{-6}$  metros). Actualmente se utiliza la unidad de número

de onda ( $\text{cm}^{-1}$ , recíproca de centímetro), pues es directamente proporcional a la energía y porque muchos de los nuevos espectrómetros sofisticados son lineales en la escala de  $\text{cm}^{-1}$ . Las unidades se encuentran relacionadas como sigue:

$$\text{cm}^{-1} = (1/\text{mm}) \times 10^{-4}$$

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: alargamiento y flexión. Una vibración de alargamiento representa un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye. La vibración de flexión puede consistir en un cambio en los ángulos de enlace entre los enlaces con un átomo común, o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al restante de la molécula sin que se tenga el movimiento de los átomos en el grupo con respecto al otro.

Las vibraciones que se observan en el infrarrojo son solo las que dan por resultado un cambio rítmico del momento dipolar de la molécula. El campo eléctrico alternante, producido por la distribución de carga cambiante que acompaña a una vibración, acopla la vibración molecular con el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética.

*Resonancia de FERMI.* El acoplamiento de dos formas de vibraciones fundamentales produce dos modos nuevos de vibración, teniéndose frecuencias mayores y menores que las observadas cuando la interacción no se presenta. La interacción también puede ocurrir entre las vibraciones fundamentales y las vibraciones de sobretonos y tonos de combinación. Tal interacción se conoce como resonancia de Fermi (un ejemplo es el modelo de absorción del bióxido de carbono). En la banda de alargamiento simétrico del  $\text{CO}_2$  aparece en el espectro



Raman cerca de  $1340\text{ cm}^{-1}$ . En realidad se observan dos bandas; una a  $1286\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $1388\text{ cm}^{-1}$ . La separación resulta del acoplamiento entre la vibración C=O fundamental cerca de  $1340\text{ cm}^{-1}$  y el primer sobretono de la vibración de flexión. La vibración de flexión fundamental ocurre cerca de  $666\text{ cm}^{-1}$  y el primer sobretono cerca de  $1344\text{ cm}^{-1}$ .

La resonancia de Fermi es un fenómeno común en los espectros infrarrojo y Raman. Requiere que los niveles vibracionales sean de las mismas especies simétricas y que los grupos de interacción se encuentren localizados en la molécula de modo que el acoplamiento mecánico sea notable.

Un ejemplo de la resonancia de Fermi en una estructura orgánica es la apariencia de "doblete" del alargamiento C=O de la ciclopentanona bajo condiciones de resolución suficientes.

#### **Manejo de la muestra.**

Los espectros infrarrojos se pueden obtener para gases, líquidos o sólidos.

1. El espectro de gases o líquidos de bajo punto de ebullición puede lograrse mediante la expansión de la muestra en el interior de una celda al vacío. La técnica en fase vapor es de carácter limitado debido al porcentaje relativamente alto de componentes que no tienen la suficiente presión de vapor para producir un espectro de absorción útil. Sin embargo, la utilidad de la técnica puede aumentarse mediante el calentamiento de la celda.

La determinación de los espectros infrarrojos de compuestos volátiles, tal como se obtienen de la cromatografía de gas, es posible ahora mediante el uso del espectrofotómetro infrarrojo de rastreo rápido. Se ha informado que este instrumento puede lograr un rastreo completo desde 2.5 hasta 14.5 mm en 4seg. Los espectros se obtienen con 30 microgramos de efluente volátil.

2. Los líquidos pueden examinarse en forma pura o en solución. Los líquidos puros se examinan entre placas de sal y normalmente sin un separador. El prensado de una muestra líquida entre placas planas produce una película de 0.01 mm o menos de espesor; las placas se mantienen unidas por capilaridad. Se requiere de muestras de 1-10 mg. Las muestras espesas de líquidos puros generalmente absorben demasiado intensamente produciendo espectros satisfactorios. Los líquidos volátiles se examinan en celdas selladas con separadores sumamente delgados.

Las soluciones se manejan en celdas de 0.1-1 mm de espesor. Se requiere de volúmenes de 0.1-1 ml de soluciones de 0.05-10% para el caso de las celdas desmontables que pueden conseguirse con facilidad. Una celda de compensación, que contenga el solvente puro, se coloca en el haz de referencia. El espectro resultante corresponde al soluto excepto en las regiones donde el solvente tiene una absorción intensa. Por ejemplo, las muestras concentradas de tetracloruro de carbono absorben intensamente cerca de  $800\text{ cm}^{-1}$ ; la compensación de esta banda inefectiva ya que la absorción intensa evita que cualquier radiación llegue al detector.

El solvente seleccionado debe ser seco y razonablemente transparente en la región de interés. Cuando todo el espectro es de interés, se puede hacer uso de varios solventes. Un par común de solventes es el tetracloruro de carbono y el disulfuro de carbono. El tetracloruro de carbono se encuentra relativamente exento de absorción a frecuencias superiores a  $1333\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el disulfuro de carbono muestra poca absorción menor de  $1333\text{ cm}^{-1}$ . Deben evitarse las combinaciones de solvente y soluto que reaccionan.

3. Los sólidos se examinan generalmente en forma de una pasta untable, un disco prensado o como película vidriada depositada.

Las pastas o suspensiones untables se preparan mediante la molienda uniforme de 2-5 mg del sólido en un mortero de ágata liso. La molienda se continúa después de la adición de una o dos gotas del aceite de molienda. Las partículas suspendidas deben ser menores de 2 micrómetros para evitar la dispersión excesiva de la radiación. La suspensión untable se examina en la forma de una película fina entre placas de sal planas.

La técnica del disco prensado depende del hecho de que el bromuro de potasio pulverizado y seco (u otros haluros de metal alcalino) se pueda prensar bajo presión al vacío para formar discos transparentes. La muestra (0.5-1.0 mg) se mezcla íntimamente con una cantidad de aproximadamente 100 mg de bromuro de potasio pulverizado y seco. El mezclado puede realizarse mediante la molienda cuidadosa en un mortero de ágata liso. La mezcla se prensa para formar un disco transparente, utilizando matrices especiales, a una presión de 704-1056  $\text{kg/cm}^2$ . La calidad del espectro depende de la intimidad del

mezclado y de la reducción de las partículas suspendidas hasta 2 micrómetros o menos. Los microdiscos pueden utilizarse conjuntamente con un condensador de haz. La técnica del microdisco permite el examen de muestras tan pequeñas como un microgramo. Las bandas cerca de 3448 y 1639  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la humedad frecuentemente aparecen en los espectros obtenidos mediante la técnica del disco prensado.

Las películas depositadas son de utilidad solamente cuando el material puede depositarse a partir de una solución o enfriarse a partir de una masa fundida en forma de microcristales o en la forma de una película vidriosa. Las películas cristalinas generalmente originan una gran dispersión de la luz. La orientación específica del cristal puede dar lugar a espectros que difieren de los observados para partículas orientadas al azar. La técnica de la película depositada es de particular efectividad para la obtención de los espectros de resinas y plásticos.

Se debe tener un cuidado razonable en el manejo de las celdas y placas de sal, y emplear muestras libres de humedad. Asimismo, hay que tener cuidado de evitar la contaminación con silicones, los cuales resultan difíciles de remover además de que tienen modelos de absorción intensa.

#### Interpretación de datos.

No existen reglas rígidas para la interpretación de un espectro infrarrojo. Sin embargo, hay ciertos requisitos que deben satisfacerse antes de intentar la interpretación de un espectro.

1. El espectro debe estar resuelto adecuadamente y tener una intensidad apropiada.

2. El espectro debe corresponder a un compuesto razonablemente puro.

3. El espectrofotómetro debe calibrarse de modo que las bandas se observen a las frecuencias o longitudes de onda adecuadas. La calibración apropiada puede realizarse mediante estándares confiables tal como una película de poliestireno.

4. Debe especificarse el método de manejo de la muestra. Cuando se usa un solvente, debe indicarse el solvente, la concentración y el espesor de la celda.

No es posible el tratamiento preciso de las vibraciones de una molécula compleja; siendo así, el espectro infrarrojo debe interpretarse mediante la comparación empírica de los espectros, y la extrapolación de estudios de moléculas más simples. Muchas de las interrogantes en la interpretación de un espectro infrarrojo pueden responderse a partir de los datos obtenidos de los espectros de masas, ultravioleta y RMN.

#### **Frecuencias de grupos característicos.**

##### **1. Hidrocarburos Acetilénicos (Alquinos).**

Las dos vibraciones de alargamiento en las moléculas acetilénicas implican el alargamiento  $C\equiv C$  y  $C-H$ . La absorción debida a la flexión  $C-H$  es característica de los acetilenos monosustituidos y del acetileno.

#### *Vibraciones de alargamiento C≡C*

La banda de alargamiento C≡C débil de las moléculas acetilénicas ocurre en la región de 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$ . Debido a la simetría, no se observa ninguna banda C≡C en el espectro infrarrojo del acetileno y los acetilenos sustituidos simétricamente. En el espectro infrarrojo de los acetilenos monosustituidos, la banda aparece a 2140-2100  $\text{cm}^{-1}$ . Los acetilenos disustituidos, donde los sustituyentes son distintos, absorben cerca de 2260-2190  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando los sustituyentes son similares en masa, o cuando producen efectos inductivos o mesoméricos similares, la banda puede ser tan débil que puede pasar desapercibida en el espectro infrarrojo. Por razones de simetría, un C≡C terminal produce una banda más intensa que el C≡C interno (seudosimetría). La intensidad de la banda de alargamiento C≡C se incrementa por la conjugación con el grupo carbonilo.

#### *Vibraciones de alargamiento C-H.*

La banda de alargamiento C-H de los acetilenos monosustituidos ocurre en la región general de 3333-3267  $\text{cm}^{-1}$ . Esta es una banda intensa y más estrecha que las bandas de OH y NH enlazado que se presentan en la misma región.

#### *Vibraciones de flexión C-H.*

La vibración de flexión C-H del acetileno y los acetilenos monosustituidos origina una absorción amplia e intensa en la región de 700-610  $\text{cm}^{-1}$ . El primer sobretono de la vibración de flexión C-H se presenta en la forma de una banda amplia y débil en la región de 1370-1220  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2. Esteres.

Los ésteres tienen dos bandas de absorción característicamente intensas que se derivan del alargamiento C=O y C-O. La vibración de alargamiento C=O intensa ocurre a frecuencias mayores (longitud de onda menor) que para el caso de las cetonas normales. La constante de fuerza del enlace carbonilo se incrementa debido a la naturaleza atrayente de electrones del átomo de oxígeno adyacente (efecto inductivo). El traslape ocurre en los ésteres donde la frecuencia del carbonilo se disminuye, y en las cetonas donde se incrementa la frecuencia de cetona normal. No obstante, una característica distintiva de los ésteres es la banda de alargamiento C-O intensa que se presenta en la región donde existe una banda más débil para las cetonas. Existe el traslapamiento en la frecuencia del C=O de los ésteres o las lactonas y los ácidos, pero las vibraciones de alargamiento y flexión OH además de la posibilidad de formar sales permite distinguir a los ácidos.

La frecuencia del carbonilo de éster responde a los cambios en el medio ambiental que se presentan en las cercanías del grupo carbonilo casi del mismo modo que en las cetonas.

### *Vibraciones de alargamiento C=O.*

La banda de absorción C=O de los ésteres alifáticos saturados se encuentra en la región de  $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción C=O de los formatos *a,b*-insaturados y de los ésteres de arilo se encuentran en la región de  $1730-1715\text{ cm}^{-1}$ . La conjugación adicional tiene un efecto ligero o nulo en la frecuencia de la absorción del carbonilo.

### Vibraciones de alargamiento C-O.

Las "vibraciones de alargamiento C-O" de los ésteres de hecho consisten en dos vibraciones asimétricas acopladas:

C-C(=O)-O y O-C-C, siendo la primera la más importante. Estas bandas se presentan en la región de  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones simétricas correspondientes son de poca importancia. Las correlaciones de alargamiento del C-O son menos confiables que las correlaciones de alargamiento del C=O.

La banda O-C-C de los ésteres (alargamiento carbono-oxígeno del "alcohol") de los alcoholes primarios se presenta aproximadamente a  $1064-1031\text{ cm}^{-1}$  y la correspondiente a los ésteres de los alcoholes secundarios se presenta a cerca de  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.6.5 Análisis por difracción de rayos X.

El método de *difracción de rayos X*, es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas por medio de la interacción de la radiación electromagnética para producir efectos de interferencia con estructuras comparables, en tamaño, a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado o retículo, las interferencias son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada sólo bajo condiciones experimentales específicas. El conocimiento de estas condiciones proporciona información, que se refiere a la geometría de las estructuras dispersantes. Las longitudes de onda de



los rayos X son comparables a las distancias interatómicas en los cristales; la información obtenida a partir de la dispersión para ángulos amplios describe la disposición espacial de los átomos. La dispersión de rayos X a ángulos pequeños es útil en la determinación de periodicidades elevadas, que pueden surgir a partir de cristallitos laminares o a partir de espacios vacíos.

#### **Métodos Experimentales.**

Los rayos-X se producen corrientemente por bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo de vacío, y los rayos X salen al exterior a través de una ventana de berilio o mica en forma de un rayo bien delimitado. La elección del anticátodo metálico y del voltaje aplicado determinan la longitud de onda o longitudes de onda de los rayos X producidos. Las experiencias en las que se utilizan rayos X muy aproximados a la monocromaticidad son de gran interés.

Los rayos X difractados pueden detectarse por su acción sobre una película o placa fotográfica, o por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimente un registrador. Cada uno de estos métodos posee sus ventajas. El examen cualitativo de los diagramas de difracción y las medidas precisas de ángulos y distancias se obtienen de forma más adecuada mediante un registro fotográfico, mientras que para medidas precisas de la intensidad del rayo difractado, se prefiere la técnica del contaje.

Los rayos X de una longitud de onda dada se difractan sólo a unas determinadas orientaciones específicas de la muestra. Si la muestra

está formada por un único cristal, ésta se puede colocar durante la experiencia en todas las orientaciones posibles, normalmente por rotación u oscilación de la muestra alrededor de uno de sus ejes para alcanzar las orientaciones deseadas con respecto al haz de rayos X. Alternativamente, puede utilizarse una muestra formada por polvo de muy pequeños cristales. Si las partículas de polvo diminutas se orientan al azar, no cabe duda que deben darse en el interior de la muestra todas las orientaciones. El método del polvo es el más conveniente, pero suministra menos información que el método del cristal único, ya que este último permite investigar una por una las orientaciones alrededor de un eje del cristal.

#### **Aplicaciones a Polímeros.**

Puesto que los cristales únicos de polímeros, como se preparan actualmente son demasiado pequeños para experimentos de difracción de rayos X, la estructura cristalina de un polímero se determina normalmente a partir de diagramas de una fibra estirada del polímero. A causa del alineamiento de las regiones cristalinas con los ejes largos de las moléculas paralelos al eje de la fibra, el diagrama es esencialmente idéntico al diagrama de rotación a partir de un cristal único. En un diagrama semejante, los máximos de difracción se presentan en filas perpendiculares al eje de la fibra, y se denominan *líneas de capas*.

**Conformaciones de cadena.** Como la periodicidad de la estructura molecular de un polímero, se caracteriza por la existencia de una

unidad que se repite, de este modo la periodicidad de sus cristales posee como factor determinante una distancia que se repite. Dicha distancia se determina directamente por medida de la distancia entre las líneas de capa; cuanto mayor es la distancia que se repite, las líneas de capas están más próximas. La determinación de la unidad que se repite es considerablemente más difícil. Clásicamente, se produce, por deducción a partir de posiciones de los haces de rayos X difractados, de las dimensiones de la celda unidad (normalmente la unidad de volumen geométrico más simple, que por repetición da lugar a la estructura cristalina en tres dimensiones). Las posiciones de los átomos en la celda unidad se deducen luego a partir de las intensidades relativas de los rayos difractados. Sin embargo, los diagramas de difracción de polímeros, no suministran información suficiente para que tales análisis se realicen por completo. Información estructural adicional se emplea a partir de otras fuentes, tales como longitudes y ángulos normales de enlace, y posiciones atómicas a lo largo de la cadena, sugeridas a partir de la estructura química de la muestra. Por ejemplo, la distancia que se repite de 2,55Å en los cristales de polietileno, se identifica fácilmente con una sola unidad que se repite en la conformación plana en zigzag.

Muchas conformaciones de polímeros pueden describirse en términos de átomos espaciados regularmente a lo largo de hélices. Los métodos para analizar los diagramas de difracción de estructuras helicoidales suministran una técnica muy versátil para la determinación de la unidad que se repite en tales polímeros.

**Empaquetamiento de cadena.** El empaquetamiento de las cadenas se describe más completamente en términos de la celda unidad y de su contenido. El volumen de la celda unidad y, en consecuencia, el volumen ocupado en el cristal por una sola unidad que se repite, puede obtenerse a partir de la distancia que se repite, y de las posiciones de las manchas de difracción en las líneas de capas. Este volumen proporciona la densidad de los cristales que se emplean en la determinación del grado de cristalinidad.

La disposición atómica en el interior de la celda unidad es mucho más difícil de determinar que las dimensiones de la misma. Estructuras aproximadas pueden deducirse con frecuencia a partir de estas dimensiones y del conocimiento de la conformación de la cadena, y pueden ser comprobadas en términos de las intensidades de difracción calculadas y observadas, utilizando técnicas cristalográficas bien establecidas.

**Desorden en la estructura del cristal.** En las discusiones realizadas hasta ahora, se ha supuesto que los cristales de los polímeros están formados por disposiciones geométricas regulares de átomos. Sin embargo, existen defectos y distorsiones en los cristales de todos los materiales, y simultáneamente con otros tipos de desórdenes más groseros, juegan un papel importante en la estructura de los polímeros. Los datos de difracción de rayos X proporcionan abundante información acerca de los aspectos cualitativos del desorden en la estructura del cristal, puesto que el desorden produce un ensanchamiento de los máximos de difracción. Como quiera que clases diferentes de máximos de difracción son sensibles de

diferentes maneras a tipos particulares de desorden, un estudio sistemático de los ensanchamientos suministra información detallada sobre los tipos de alteraciones en los cristales (Clark 1962).

Son difíciles de obtener medidas cuantitativas de desorden, a causa de que el ensanchamiento de los máximos de difracción se originan tanto por cristalitas de pequeños tamaños como por distorsiones en el interior de cristales grandes.

**Orientación.** A menos que las regiones cristalinas de los polímeros estén orientadas, como ocurre a consecuencia del estirado de una fibra, los máximos de difracción se unen formando anillos, que proceden de los máximos de un gran número de cristalitas con orientaciones muy diferentes. Si la orientación es intermedia entre estos casos límites, los anillos se separan en arcos y se puede realizar una evaluación cuantitativa de la orientación cristalina por medida de la extensión angular y de la intensidad de estos arcos.

#### **2.6.6 Rayos-UV.**

Cuando la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible atraviesa un compuesto que posee enlaces múltiples, parte de la misma la absorbe usualmente la sustancia. La cantidad de radiación absorbida depende de la longitud de onda de esta y de la estructura del compuesto. La absorción de radiación la ocasiona la sustracción de energía del haz lumínico cuando los electrones de los

orbitales de baja energía son excitados para ascender a orbitales de mayor energía.

El espectro ultravioleta está formado por una gráfica de la longitud de onda en función de la intensidad de absorción (transmitancia o absorbancia).

Las longitudes de onda en la región ultravioleta generalmente se indican en nanómetros ( $1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$ ) o angstroms ( $1\text{A} = 10^{-8}\text{cm}$ ). Nosotros estamos principalmente interesados en la región de ultravioleta cercano (cuarzo) que se extiende desde 200 hasta 380 nm. Las longitudes de onda de luz que sobrepasan el nivel de aproximadamente 200 nm no son absorbidas por el aire, y esta es la región que adquiere la importancia máxima para los especialistas en química orgánica. La gama comprendida entre 200-400 nm, aproximadamente, constituye la región ultravioleta.

La molécula puede absorber un cuanto de radiación de microondas (alrededor de  $1\text{ calmol}^{-1}$ ) y cambiar de un estado rotacional a otro. Los cambios de energía de vibración se asocian con los cuantos de luz en la región del infrarrojo del espectro (aproximadamente  $3-10\text{ Kcalmol}^{-1}$ ). Las energías necesarias para estas transiciones electrónicas son de la magnitud de las fuerzas de enlace, ya que los electrones participantes son los de valencia. En otras palabras, la energía de los cuantos de luz en esta región del espectro electromagnético es suficiente para excitar un electrón de su estado de enlace a otro de antienlace.

La energía total de una molécula es la suma de su energía electrónica o de unión, su energía vibracional y su energía rotacional. La magnitud de estas energías disminuye en el siguiente

orden:  $E_{elec}$ ,  $E_{vib}$  y  $E_{rot}$ . La energía absorbida en la región ultravioleta produce cambios en la región electrónica de la molécula que resulta de las transiciones de los electrones de valencia en la molécula. Estas transiciones consisten en la excitación de un electrón desde un orbital molecular lleno al siguiente orbital de energía mayor.

La energía absorbida depende de la diferencia de energía entre el estado básico y el excitado; cuanto menor es la diferencia de energía, mayor la longitud de onda de la absorción. El exceso de energía en el estado excitado puede dar por resultado la desasociación o ionización de la molécula o se puede volver a emitir en forma de calor o luz. El desprendimiento de energía en la forma de luz da por resultado la fluorescencia o fosforescencia.

Ya que la energía ultravioleta es cuantificada, el espectro de absorción que se origina de una transición electrónica simple debe consistir en una línea discreta y simple. No se obtiene una línea discreta debido a que la absorción electrónica queda sobrepuesta a los niveles rotacional y vibracional. Los espectros de las moléculas simples en estado gaseoso consisten en picos de absorción estrechos, representando cada uno de los mismos una transición desde una combinación particular de niveles vibracionales y rotacionales en el estado básico electrónico hasta una combinación correspondiente en el estado excitado.

Las principales características de una banda de absorción son su posición e intensidad. La posición de la absorción corresponde a la longitud de onda de la radiación cuya energía es igual a la requerida para la transición electrónica. La intensidad de la absorción depende

principalmente de dos factores: la probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico para elevar el estado básico a un estado excitado, así como la polaridad del estado excitado. La probabilidad de transición es proporcional al cuadrado del momento de transición. El momento de transición, o el momento dipolo de transición, es proporcional al cambio de la distribución de carga electrónica que ocurre durante la transición. La absorción intensa se presenta cuando la transición va acompañada de un gran cambio en el momento de transición.

#### 2.6.7 Análisis Térmico.

Llamamos Análisis Térmico al grupo de técnicas con las cuales se determina cambios de propiedades físicas de una substancia (o productos de reacción) en función de la temperatura, dicha substancia está sujeta a un programa de control de temperatura.

Quizás no existe ningún campo del análisis de polímeros que se haya extendido tan rápidamente en los últimos años como el del análisis térmico. Desde la introducción de instrumentos modernos en 1962 (DuPont, Perkin-Elmer), se ha incrementado de una forma espectacular la popularidad de una amplia variedad de técnicas de análisis térmico, y la venta de estos instrumentos se ha estimado que, por lo general, experimenta un incremento anual de un 30%. Además de la calorimetría tradicional y del análisis térmico diferencial, el campo incluye actualmente equipos para análisis



termogravimétrico, análisis termomecánico, análisis termoeléctrico, y análisis de gases efluyentes. No sólo se pueden estudiar los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento templado, cristalización, o diferentes tratamientos térmicos de los polímeros, sino que puede estudiarse una amplia gama de respuestas de los sistemas a la temperatura, que incluyen polimerización, degradación u otros cambios químicos.

#### **Métodos experimentales.**

En contraste con el uso copioso, en épocas anteriores, de calorímetros adiabáticos de alto coste para medidas de calores específicos y entalpías de transición, se efectúan actualmente estas medidas como muestras muy pequeñas en un calorímetro diferencial de registro (DSC). El término se aplica a dos formas diferentes de análisis, de las que una de ellas está más estrechamente vinculada a la calorimetría tradicional y es la que se describe aquí. En este tipo de DSC (Perkin Elmer), un circuito de temperaturas medias mide y controla temperatura en los recipientes de la muestra y referencia, para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador  $x$ - $y$ . Al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperaturas compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica. La potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener sus temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del

registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Aunque el DSC es menos preciso que un buen calorímetro adiabático (1-2% frente a 0.1%), su precisión es adecuada para la mayoría de sus aplicaciones, y sus ventajas de rapidez de operación y bajo coste hacen del mismo el instrumento de elección obligada para la mayoría de los trabajos recientes de calorimetría.

**Análisis térmico diferencial.** En el análisis térmico diferencial (DTA), la muestra y una sustancia de referencia inerte, que no experimenta transiciones térmicas en el rango de temperaturas de interés, se calientan a la misma velocidad. La diferencia de temperatura entre la muestra y la sustancia de referencia, se mide y registra en función de la temperatura de la muestra. La diferencia de temperatura es finita sólo cuando el calor ha sido absorbido o desprendido a causa de una actividad exotérmica o endotérmica en la muestra, o cuando la capacidad calorífica de la muestra cambia bruscamente. Como quiera que la diferencia de temperatura es directamente proporcional a la capacidad calorífica, las curvas se parecen a curvas de calor específico, pero se invierten a causa de que, por convenio, el desprendimiento de calor se registra como un pico ascendente y la absorción de calor como un pico descendente.

**Análisis Termogravimétrico.** En el análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características

incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, extensión del curado en polímeros de condensación, composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros, y composición de polímeros de relleno, así como otras muchas (Miller 1969).

Clasificación de técnicas termoanalíticas.

<u>Propiedad Física</u>	<u>Técnica derivada</u>
Masa	Termogravimetría (TG). - Determinación isobárica de cambio de masa. - Detección de gases desprendidos. - Análisis Térmico de emanación. (EGA). - Análisis Termopartícula.
Temperatura	Determinación Curva-Calentamiento. - Análisis térmico diferencial (DTA).
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
Dimensiones	Termodilatometría (TMA).
Características mecánicas	Análisis termomecánico. - Termomecánica dinámica. - Termosonimetría.
Características Acústicas	Termoacusticometría.
Características Ópticas	Termoptometría.
Características Eléctricas	Termoelectrometría.
Características Magnéticas	Termomagnetometría.

---

**Clasificación de técnicas de acuerdo con la propiedad física-  
interrelación.**

Entre las técnicas termoanalíticas más comunes encontramos:

**A. Termogravimetría (TG)** con la cual se determina el cambio de masa de una sustancia (o productos de reacción en función de la temperatura a un programa de control de temperatura).

**B. Termogravimetría derivativa (DTG)** en donde se obtiene la primera derivada de la curva obtenida por termogravimetría.

Simultáneamente se puede obtener la derivada que nos proporciona información como: la velocidad con la que se descompone el material (en un proceso industrial ésto es el tiempo de residencia que permanece un material en un reactor).

La información que se obtiene de las técnicas antes mencionadas son:

- Cambio de masa que es una propiedad básica.
- Temperatura del cambio de masa (ésta no es una propiedad básica, depende de variables de mezclas, instrumento y atmósfera).

**Variables:**

- I. Influencia de la atmósfera en la descomposición.
- II. Influencia de la velocidad de calentamiento.

### III. Influencia de la masa de la muestra.

La conducción térmica en la muestra da gradientes de temperatura diferentes; así como el escape de los productos gaseosos.

IV. Influencia del tamaño de partícula. Hay un desplazamiento de la temperatura inicial y de la final dependiendo del tamaño, debido a la conducción térmica en la muestra.

- V. a. Geometría del soporte de la muestra y estufa.
- b. Colocación de los termopares sobre la muestra.
- c. Composición del recipiente para la muestra.

### Con estas técnicas conocemos:

- a) Estabilidad térmica de la muestra (con un buen control de atmósfera y factores de tamaño, espesor de la cama, etc.).
- b) Composición de la muestra en relación con su comportamiento térmico (unido a otras técnicas como DRX o ESCAN, etc.)
- c) Formación de compuestos intermedios y productos de reacción.
- d) Determinación de residuo.
- e) Determinación de velocidad de descomposición de la substancia o productos de reacción.

### Aplicaciones más comunes para TG:

#### 1. Caracterización de materiales:

Análisis de la composición química, por ejemplo: determinado número de moles de agua, que participan como aguas de unión, composición, cristalización, etc.

2. Determinación de estabilidad térmica de las sustancias y productos de reacción.

Conociendo la temperatura óptima para salvaguardar el producto (por ejemplo en polímeros).

3. Estudio de cinética química de la reacción conociendo parámetros tales como: velocidad de reacción, energía de activación, mecanismo de composición, etc.

4. Liofilizaciones, si hay precipitados húmedos se puede secar a una masa constante, si dichos residuos del precipitado se descomponen se obtiene directamente la masa.

**Probabilidades de error en Termogravimetría:**

1. Fuerza ascensional del aire del recipiente de la muestra.
2. Corrientes de convección y turbulencia de estufa.
3. Fluctuaciones al azar en el mecanismo de registro y balanza.
4. Efectos de inducción en la estufa.
5. Efectos electrostáticos en el mecanismo de la balanza.
6. Ambiente de la termobalanza.
7. Condensación del soporte de la muestra.
8. Medición de la temperatura y calibración.
9. Calibración de peso de la balanza registro.
10. Rayado de papel gráfico.
11. Reacción de la muestra con el recipiente que la contiene.
12. Fluctuaciones a temperatura.
13. Efectos de transferencia adquirida en vacío TG.

**C. Análisis Térmico Diferencial (DTA) (Differential Thermal Analysis).**

Esta técnica determina la diferencia de temperatura de una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura. A una velocidad de calentamiento constante.

**D. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Differential Scanning Calorimetry).**

La cual determina la diferencia de energía recibida en una muestra con respecto a una referencia en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante.

Las dos técnicas antes mencionadas son muy similares entre sí, sin embargo el diseño de los aparatos de ambos métodos es diferente, dando una respuesta calorimétrica de mayor precisión en DSC.

Entre los usos más importantes de ambas técnicas está:

- Determinación de pureza.
- Identificación.
- Reacciones.
- Punto de Fusión, ebullición, etc.
- Transiciones de cristal-líquido.
- Contenidos de humedad.
- Estudios de descomposición.
- Construcción de diagramas de fase.



### **Aplicaciones del Análisis Térmico en Polímeros.**

Uno de los campos que más se ha beneficiado es, sin duda alguna, el de los polímeros.

Los polímeros termoplásticos cristalinos bajo la acción del calor sufren un proceso de fusión en el que el carácter cristalino se destruye.

Distintas clases de polímeros de este tipo funden en un intervalo de temperatura más o menos amplios debido a la diferencia de tamaño y regularidad de sus estructuras cristalinas.

### **Caracterización de un Polímero.**

Definimos como temperatura de fusión aquella en la que se ha llegado a licuar totalmente, en DTA se observa como un cambio endotérmico o sea la temperatura será como el máximo del pico de fusión.

La importancia de esta temperatura es evidente que representa la mínima temperatura que se debe alcanzar en el moldeo por extrusión o por inyección de polímero. En otros casos puede representar la máxima temperatura de uso en el que se requiere una integridad estructural del polímero.

Si se determina el área bajo la curva del pico de fusión se puede relacionar con la cristalinidad de polímero (como ejemplo: polietileno de alta densidad).

Temperatura de desvitrificación. Los polímeros termocestables y las regiones amorfas de los polímeros termoplásticos al ser calentados pasan por un estado de desvitrificación haciéndose más viscosos y elásticos y en DSC presentan un cambio brusco de la capacidad calorífica (TG).

Si el TG es < TA -----> blando y flexible.

Si el TG es > TA -----> duro y rígido  
(frecuentemente transp.)

El conocimiento de esta temperatura es importante pues da idea de su aplicabilidad posterior del material.

#### E. Análisis Termomecánico (TMA) (Thermomechanical Analysis).

Es la técnica que mide la deformación de una sustancia bajo carga no oscilatoria en función de la temperatura o del tiempo, a una velocidad de calentamiento constante (puede ser por compresión, tensión, flexión o torsión).

Esta técnica ha sido empleada extensamente en estudios de metalurgia y cerámica y polímeros.

En el caso de los polímeros la medición va más allá de los cambios dimensionales, pues al medir temperaturas de ablandamiento, transiciones cristalinas y distorsión bajo los efectos de la temperatura y de una carga.

#### **Aparato.**

El elemento básico del TMA es un transformador con un núcleo móvil de ferrita, el transformador proporciona voltaje que es rectificado y el cual es proporcional al desplazamiento de su núcleo.

#### **Medición de propiedades por TMA.**

1. Compresión - ablandamiento y penetración.
2. Expansión - coeficiente de expansión lineal.
3. Tensión - expansión y contracción.
4. Fibra simple - repuesto de una fibra bajo carga.
5. Dilatometría - expansión volumétrica.
6. Mediciones cinéticas - sobre variaciones de temperatura.

#### **Algunas especificaciones sobre el aparato TMA:**

Intervalo de temperatura:  $-160^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$

Velocidad de calentamiento:  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  a  $50^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .

Altura de la muestra: 1.0 pulg. máxima

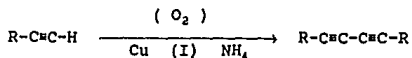
Sensibilidad: 0.05 a 50 mls./pulg. de carta.

## 2.7 ACOPLAMIENTO OXIDATIVO.

### Acoplamiento de Acetileno Terminales.

#### A. Método Glaser.

Cuando un acetileno es tratado con aire u otro agente oxidante, en presencia de una sal cuprosa y una de amonio, a un pH favorable, se obtiene un diacetileno simétrico.

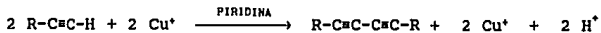


#### Factores de reacción:

- Proporción de la sal cuprosa:* la proporción es muy variable, pero en general la relación acetileno-Cu<sup>+</sup> debe ser mayor a uno.
- Agentes oxidantes:* Principalmente se usa aire y oxígeno.
- Condiciones de pH:* El acoplamiento puede llevarse a cabo a pH ácido o básico, dependiendo de la naturaleza del acetileno. Generalmente se requiere un medio básico, para lo cual es mejor usar una sal de amonio o una amina.
- Tiempo y temperatura:* El tiempo varía entre minutos y horas. En cuanto a la temperatura, en general se usa temperatura ambiente.
- Solvente:* Dependiendo del tipo de acetileno, puede usarse agua, metanol, etanol, dioxano, acetona, THF, piridina, DMF, etc.

### B. Método Egliton.

Este acoplamiento involucra la oxidación de una sal en piridina.



#### *Características Experimentales.*

El derivado acetilénico es calentado a 60-70 °C, en una solución de piridina anhidra y un exceso de acetato cúprico. El tiempo de reacción es menor a una hora y los rendimientos son buenos.

No se tiene claro el mecanismo de reacción, pero parece ser que se forma un derivado cuproso como intermediario. Por otra parte las velocidades de reacción se ven incrementadas por la acidez del protón acetilénico al igual que en acoplamientos similares. Este método permite la síntesis de grandes anillos de polidiacetilenos.

**CAPITULO III**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

### PARTE EXPERIMENTAL.

Todos los reactivos utilizados en este trabajo son de la marca Aldrich.

A todos los reactivos que se utilizaron para efectuar la síntesis se les dió un tratamiento adecuado para eliminar agua y/o impurezas, para obtener buenos resultados y compuestos suficientemente puros.

El Diclorometano se destiló y secó con Pentóxido de Fósforo.

La Trietilamina y la piridina se destilaron y almacenaron en recipientes preparados con lentejas de NaOH para mantenerse secos.

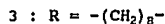
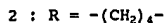
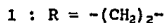
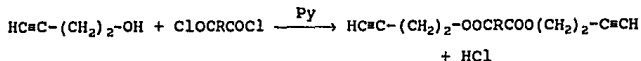
El 1,2-Diclorobenceno (ODCB) se destiló a vacío.

La N,N,N',N'-Tetrametilendiamina (TMDA) se destiló a una temperatura de 107 °C.

### 3.1 Síntesis del Monómero.

Los Monómeros, Succinato de Di(butin-3-ilo), (1); Adipato de Di(butin-3-ilo), (2); Sebacato de Di(butin-3-ilo), (3); fueron preparados por esterificación de 3-butin-1-ol con cloruro de succinilo, cloruro de adipóilo y cloruro de sebacoilo respectivamente.

#### ESQUEMA 1.



#### Procedimiento:

##### 3.1.1 Succinato de Di(butin-3-ilo) (1):

En un matraz de bola de 250 ml se ponen 40 ml de piridina (Py) con 10 mmol de 3-butin-1-ol, y a esta mezcla la enfriamos a una temperatura de entre 0-5 °C.

Una vez que la mezcla esta fría, con fuerte agitación le agregué 4.8 mmol de cloruro de succinilo. Después de 2 hr de agitación a



temperatura ambiente la mezcla es vertida en una solución de ácido clorhídrico frío (al 20%), se filtra y lava con agua fría. El producto fué extraído con benceno y purificado por cromatografía en columna en sílica gel con benceno seguido de una recristalización con hexano.

Los cristales obtenidos son en forma de aguja con un punto de fusión de 36 °C, el rendimiento de la reacción fué de 67%.

Se hicieron pruebas de Espectroscopía en Infrarrojo, dando los siguientes resultados (fig.3):

(CC-H), 3280  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=C), 2120  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O), 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.2 Adipato de Di(butin-3-ilo) (2):

El monómero (2) fué preparado similarmente a (1). El producto de la reacción fué vertido en una solución de ácido clorhídrico fría, el producto precipitado fué filtrado y lavado con mucha agua previamente enfriada, y posteriormente recristalizado en hexano 3 veces.

Los cristales obtenidos tienen un punto de fusión de 42 °C, el rendimiento de la reacción fué de 78% .

Las pruebas de Espectroscopía en Infrarrojo arrojan los siguientes resultados (fig.6):

(CC-H), 3280  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=C), 2120  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O), 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.3 Sebacato de Di(butin-3-ilo) (3):

Fuó preparado similarmente a (2). Temperatura de fusión de 62 °C, rendimiento de la reacción de 71%, Espectro Infrarrojo (fig.9):

(CC-H), 3280  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=C), 2120  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O), 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Observaciones:**

Todos los monómeros fueron recristalizados en hexano, y purificados en cromatografía en columna en sílica gel (1) cuando fué necesario, su pureza fué rectificada por los métodos de punto de fusión, cromatografía en capa fina, así como el uso del espectro infrarrojo.

Es importante hacer notar que la Sílica gel funcionó a la perfección para eliminar las impurezas en la recristalización.

Se recomienda hacer la síntesis del monómero con las cantidades señaladas anteriormente, ya que al aumentar dichas cantidades disminuye el rendimiento de la reacción.

Los monómeros deberán estar perfectamente secos para las pruebas de polimerización.

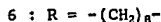
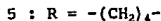
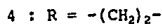
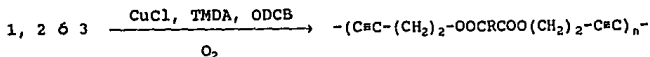
### **3.2 Síntesis del Polímero.**

Los polímeros fueron preparados por poliacoplamiento oxidativo de los monómeros 1, 2 y 3.

En este tipo de reacciones, las condiciones de reacción dependen de la naturaleza de los monómeros, y para establecer las condiciones óptimas para la polimerización de poliésteres que contienen grupos diacetilénicos se realizó una intensa investigación bibliográfica, haciéndose innumerables pruebas cambiando las condiciones en base a la

calidad de los polímeros obtenidos, y buscando siempre la síntesis de polímeros con un alto peso molecular.

ESQUEMA 2.



**PRUEBA A:**

**Procedimiento:**

En un matraz de bola de 250 ml se disuelven los cristales del monómero en 100 ml de piridina, se agregan 4g de CuCl y burbujeo de oxígeno como catalizadores (esta operación debe hacerse muy despacio, cuidando que no se formen grumos), se deja con agitación y a temperatura ambiente entre 18-24 hrs. El producto obtenido tiene una coloración azul causada por la presencia de sales de cobre, por lo que se lava con HCl al 10% y mucha agua. Es necesario lavar hasta que el olor de piridina haya sido eliminado por completo, secándose a vacío posteriormente. El producto obtenido es un polvo amarillo con

susceptibilidad óptica (cambiando su coloración; R =  $-(CH_2)_2-$  a violeta,  $-(CH_2)_4-$  a café,  $-(CH_2)_8-$  a rosa).

**Observaciones:**

La susceptibilidad óptica de mis productos me obliga a trabajar con una luz muy tenue y el matraz de reacción aislado al máximo para tener un mayor rendimiento. Ya que la causa principal del problema planteado, es la insolubilidad del monómero en la piridina. El camino que se siguió a continuación fué buscar el solvente ideal para el acoplamiento oxidativo.

**PRUEBA B:**

**Factores de reacción:**

a) *Catalizador:* En esta prueba se utilizó el complejo N,N,N',N'-Tetrametilendiamina(TMDA)-CuCl, que va en cantidades equimolares entre ellos. La cantidad que puede utilizarse es del intervalo de un 5 a 10% de la cantidad de monómero utilizado.

b) *Solvente:* El solvente utilizado en esta prueba fué 1,2-Diclorobenceno (ODCB).

c) *Temperatura:* Se debe elevar la temperatura lentamente hasta solubilidad total de la mezcla; solubilidad que se alcanzó en el intervalo de 70 a 80 °C.

d) *Tiempo:* Se decidió terminar la reacción después de 24 hrs.

### Recomendaciones:

La cantidad de  $\text{CuCl}$  se reduce notablemente, ya que su uso en exceso perjudica la calidad del polímero, siendo muy difícil removerlo en el producto.

Trabajar en cantidades no mayores a 2g de monómero, para asegurar la perfecta agitación de la mezcla.

La alimentación de Oxígeno debe ser solo la necesaria, ya que un burbujeo excesivo inhibe la reacción.

Calentar por medio de un baño de aceite, ya que con este medio, la temperatura se mantiene homogénea en todo el matraz.

### Procedimiento:

En un matraz de bola de 25 ml se prepara el catalizador, 0.03g de  $\text{CuCl}$  + 0.5 ml de TMDA, se agregan 20 ml de ODCB, 0.3 ml de piridina y 0.8g del monómero, dosificando el oxígeno a dos burbujas por segundo y sin interrupción, y con una perfecta agitación.

Es importante seguir ocularmente el curso de la reacción. Se va aumentando lentamente la temperatura de la reacción, observándose la solubilidad. Al llegar la reacción al intervalo de temperatura de 70-80 °C se observa una solubilidad total, por lo que parece ser una buena temperatura.

El acoplamiento duró 24 hrs., ya terminado, para eliminar los posibles residuos de monómero (muy soluble en metanol), agregamos el producto en un vaso con metanol, y para eliminar las aminas

presentes, así como los residuos de  $\text{CuCl}$ , le agregamos 3 ml de  $\text{HCl}$ ; se filtró posteriormente.

**Observaciones:**

A este polímero se le hicieron pruebas de Espectro Infrarrojo, apareciendo una banda en la región de los ácidos carboxílicos, aparentemente causada por piridina y cloruro, que posteriormente se eliminó lavando el polímero con mucha agua y metanol.

En el espectro aparecen las bandas características de los grupos ester y diacetilénico, y el de la cadena de carbonos del radical R (dependiendo del monómero utilizado), y desapareciendo las bandas de la triple ligadura terminal y el CH terminal (Figs.3-11).

\* Algo muy importante que se observó es que la viscosidad aumentó notablemente durante los primeros 30 minutos e incluso durante la primera hora, y en el producto final después de terminada la reacción (24 hrs), la gran viscosidad antes observada se había perdido.

**Conclusiones:**

Se tiene una hipótesis en base a los resultados de Infrarrojo, y la baja de viscosidad de la muestra. El uso de piridina promueve la hidrólisis en la reacción, ocasionando con esto un polímero de bajo peso molecular.

## PRUEBA C:

### Factores de reacción:

- a) Catalizador: El mismo que en la prueba (B).
- b) Solvente: El mismo que en la prueba (B).
- c) Temperatura: Se calentó a 72 °C.
- d) Tiempo: Según los resultados de la prueba anterior (B), el tiempo adecuado, dependiendo de la viscosidad, es de aproximadamente 1 hora.
- e) Otra Condición: En base a la hipótesis hecha en los resultados de la prueba (B), se hizo esta prueba sin piridina.

### Procedimiento:

En esta prueba se utilizó el monómero 3. En un vaso se disuelven 0.8 g de monómero en 15 ml de ODCB, el catalizador se preparó por separado en el matraz de reacción con las siguientes cantidades: 0.03g de  $\text{CuCl}$  + 2 ml de N-metilpirilidona + 0.1 ml de TMDA, se calentó a una temperatura de 72 °C, ya que alcanzó esta temperatura, con agitación se agregó la solución del monómero, observándose una mezcla completamente cristalina. El color verde cristalino de la solución se fué tornando a un verde más oscuro en el transcurso de la reacción (señal también del aumento de viscosidad), como a los 20 minutos de iniciada la reacción se pudo notar que la barra magnética de agitación y en su máxima potencia se había detenido, causado esto por el gran aumento de viscosidad, procediéndose a agregar 10 ml más de ODCB. Tres minutos mas tarde volvió a ocurrir lo mismo. Cuando

sucede ese aumento en la viscosidad se da por terminado el acoplamiento. Se lava y filtra igualmente que en la prueba anterior: con metanol acidulado y al filtrar, con metanol-agua-metanol.

Observaciones:

El producto obtenido son unas fibras blancas de alto peso molecular.

Conclusiones:

Con el gran aumento de calidad en mi producto puedo decir que fué acertada la hipótesis hecha en la prueba (B).

PRUEBA FINAL.

Cada una de las pruebas anteriores (A, B y C), es representante de una serie de pruebas, es decir, es el resultado parcial de los factores de reacción manejados.

Esta prueba final contiene los factores de reacción óptimos para el acoplamiento oxidativo aplicado en la síntesis de poliésteres que contienen grupos diacetilénicos.



#### Factores de reacción:

a) *Catalizador:* El complejo TMDA-CuCl, que va en cantidades equimolares entre ellos, tomando de referencia el peso de uno de ellos como el 10% en mol de la cantidad de monómero utilizado.

b) *Solvente:* 1,2-Diclorobenceno (ODCB), se recomienda utilizar el mínimo posible, procurando siempre que el monómero esté en su máxima concentración.

c) *Temperatura:* Se recomienda, según los resultados obtenidos, realizar el acoplamiento en el intervalo de 70 a 75 °C.

d) *Tiempo:* El tiempo varía de 45 minutos a 1 hora, dependiendo de la viscosidad observada y del monómero utilizado.

#### Recomendaciones Generales:

Para el éxito de la reacción de acoplamiento, fué necesario tener unos monómeros completamente secos y libres de impurezas, pureza que se verificó con cromatografía, punto de fusión y espectroscopia en infrarrojo; Todos los disolventes deben estar completamente secos, proceso que se llevó a cabo por medio de una destilación correcta y almacenamiento adecuado de cada uno de ellos.

##### **3.2.1 Poli(succinato de octa-3,5-diinileno) (4):**

En un matraz de bola de 25 ml se pusieron 2g del monómero (1), 0.09g de CuCl y 15 ml de Diclorobenceno (ODCB), y por medio de un baño de aceite calentamos homogéneamente hasta la solubilidad total

de la mezcla, manteniendo la temperatura constante a 75 °C y una perfecta agitación. En el momento que la mezcla alcance la solubilidad total se le agregan gota a gota 1.8ml de N,N,N',N'-Tetrametilendiamina (TMDA), y se suministra oxígeno por medio de una pipeta pasteur (dos burbujas por segundo aproximadamente).

Es importante observar la viscosidad de la mezcla de reacción, ya que hay un momento en que la barra magnética de agitación se detiene debido a la alta viscosidad, por lo que se agregan 2-3 ml más de ODCB, alcanzando posteriormente una viscosidad igual, y siendo el tiempo de reacción de 1hr.

La mezcla verde cristalina se fué tornando a una solución verde oscura y viscosa conforme fué transcurriendo la reacción.

El producto obtenido se agregó en un vaso de 500 ml con una solución de 200 ml de n-propanol acidulado con 2-3 ml de HCl y una fuerte agitación, donde se mantuvo 5 hrs para remover perfectamente las sales de cobre.

Las fibras blancas precipitadas se filtraron y lavaron con mucha agua y n-propanol secándose a vacío y temperatura ambiente.

La reacción alcanzó un rendimiento del 97%, obteniéndose una viscosidad inherente en 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) a 25 °C de 0.91 dl/g. Los resultados de Espectro Infrarrojo fueron (figs.4 y 5):

(C=C-C=C), 2260, 2200, 2150 cm<sup>-1</sup>; (C=O), 1740 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.2 Poli(Adipato de octa-3,5-diinileno) (5):

Fué preparado similarmente a (4), usando 2g de Adipato de Di(butin-3-ilo) (2), 0.06g de CuCl, y 1.1ml de TMDA. La reacción fué terminada en 45 min. alcanzando un rendimiento del 99%, con una

viscosidad inherente en TCE a 25 °C de 1.12 dl/g. Los resultados de Espectro Infrarrojo fueron (Figs.7 y 8):

(C=C-C=C), 2260, 2200, 2150  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O), 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 Poli(sebacato de octa-3,5-diinileno) (6):

Fué preparado similarmente a (5), usando 2g de di(butin-3-il) sebacato (3), 0.05g de  $\text{CuCl}$ , y 0.8ml de TMDA . La reacción alcanzó un rendimiento del 99%, obteniéndose una viscosidad inherente en TCE a 25 °C de 1.26 dl/g. Los resultados de Espectro Infrarrojo fueron (Figs.10 y 11):

(C=C-C=C), 2260, 2200, 2150  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O), 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

Los datos de análisis elemental de los monómeros y los polímeros son listados en la tabla 1.

**CAPITULO IV**  
**RESULTADOS**

## RESULTADOS.

### **Mediciones:**

Las medidas de DSC y TGA se llevaron a cabo bajo Nitrogeno con un Dupont 2100 con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Los Espectros de Infrarrojo fueron tomados en pastillas de KBr usando un Espectrómetro Nicolet 510p FT-IR.

Las mediciones de GPC se hicieron con THF como disolvente a una temperatura de 30 °C y un flujo de 1 ml/min, la calibración se realizó con un estándar de poliestireno en un equipo Varian-9012.

Las películas de los polímeros utilizadas para las mediciones de UV fueron preparadas de la siguiente forma: Los polímeros fueron disueltos en  $\text{CHCl}_3$  y las soluciones fueron esparcidas sobre una base de cuarzo, dejándose por 2 hrs a temperatura ambiente y presión atmosférica, obteniéndose películas flexibles y semitransparentes.

Los espectos UV fueron tomados usando un UV-260 Shimadzu instrument.

La difracción de rayos-X fué realizada usando un Difractómetro Siemens D-500 con radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  de 1.540 Å.

Las mediciones de viscosidad se hicieron en un viscosímetro de Ostwald usando como solvente 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) a una temperatura de 25 °C, a una concentración de 5% (.05g/10ml).

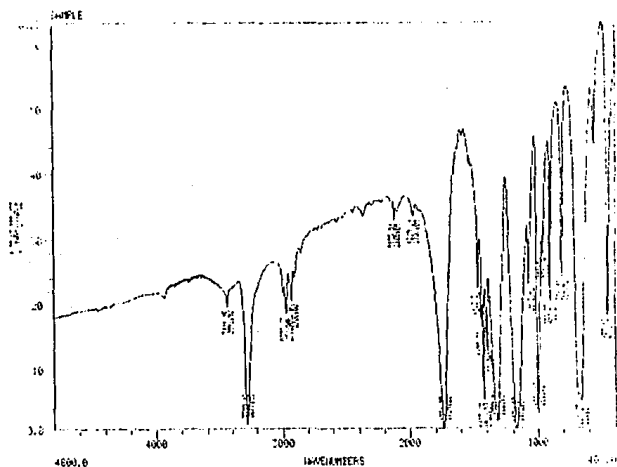
Tabla 1. Resultados de Análisis Elemental.

Compuesto	Fórmula	% Calculado		% Encontrado	
		C	H	C	H
1	$C_{12}H_{14}O_4$	64.85	6.35	64.49	6.33
2	$C_{14}H_{18}O_4$	67.18	7.25	67.23	7.21
3	$C_{18}H_{26}O_4$	70.56	8.55	70.32	8.55
4	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$	65.45	5.49	64.98	5.51
5	$(C_{14}H_{16}O_4)_n$	67.72	6.50	67.32	6.28
6	$(C_{18}H_{24}O_4)_n$	71.02	7.95	70.83	7.71

Tabla 2. Resultados de GPC.

Compuesto	Viscosidad inherente dl/g	Peso Molecular Mw	$\frac{Mw}{Mn}$
4	0.91	62,000	3
5	1.12	65,000	3
6	1.26	67,000	3

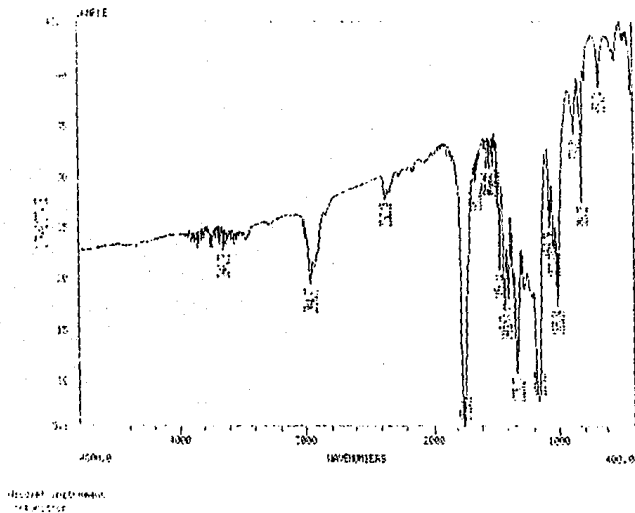
Figura 3. Espectro I.R. de Succinato de Di(butin-3-ilo) (1).



Hittachi Instrument  
Corporation

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Observaciones:
3277	Banda del acetileno terminal.
2120	Triple ligadura terminal.
1734	Grupo éster.

Figura 4. Espectro IR Poli(succinato de octa-3,5-diinileno)  
(4).



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )

2260, 2200, 2150

1734

Observaciones:

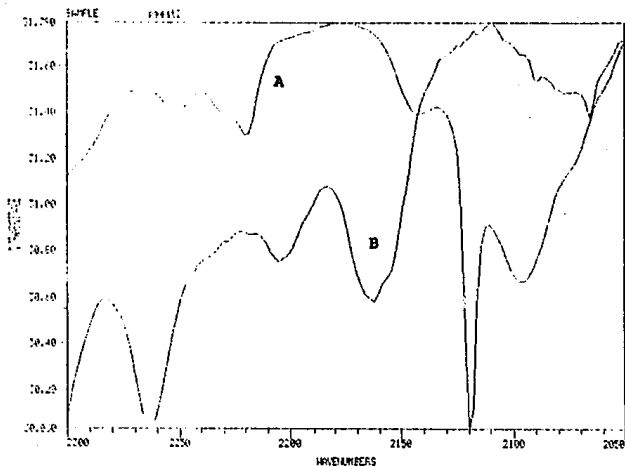
Grupos diacetilénicos (ver fig. 5).

Grupo éster.

Es importante hacer notar la desaparición de las bandas de absorción correspondientes a la triple ligadura terminal y la de acetilenos terminales (ver fig. 3), indicando que se ha obtenido un polímero de alto peso molecular.



Figura 5. IR. Correspondiente a los compuestos 1 y 4.

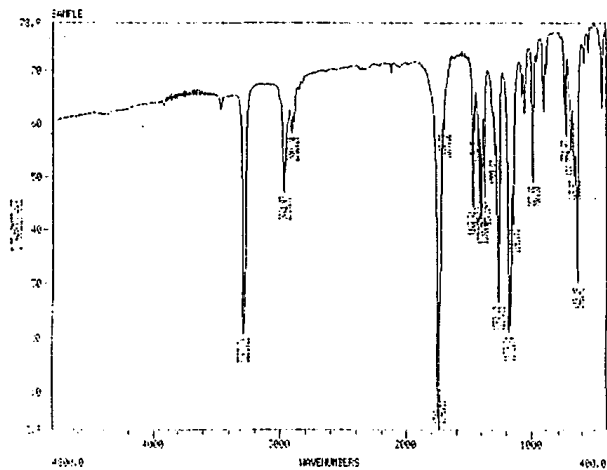


Nicolet Instrument  
Corporation

**Observaciones:**

En esta figura puede observarse con claridad en el espectro inferior correspondiente al polímero (B), la desaparición de la banda de absorción del acetileno terminal (característica del monómero) y la aparición de las bandas (tres picos) de los grupos diacetilénicos (polímero).

Figura 6. Espectro IR de Adipato de Di(butin-3-ilo) (2).



Elaborado por el Departamento de Química

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Observaciones:

3283

Banda de acetilenos terminales.

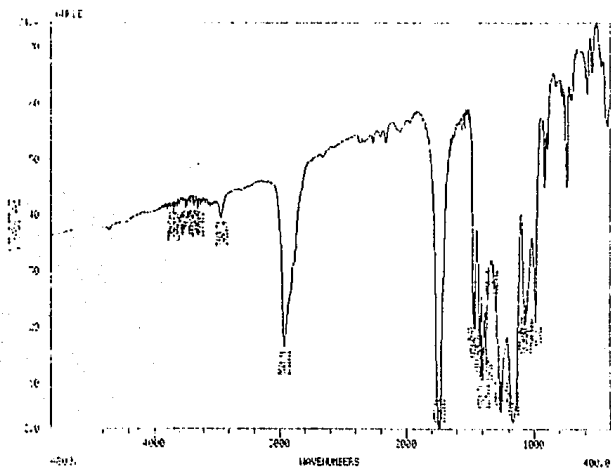
2120

Triple ligadura terminal.

1740

Grupo éster.

Figura 7. Espectro IR. Poli(adipato de octa-3,5-diinileno) (5).



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )

2260,2200,2150

1736

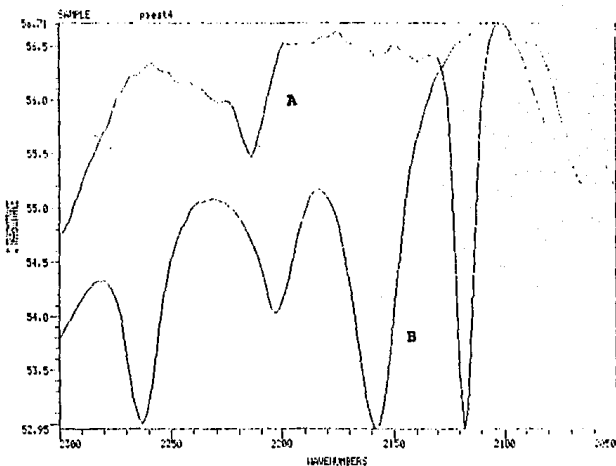
Observaciones:

Grupos diacetilénicos (ver fig. 8).

Grupo éster.

Es importante hacer notar la desaparición de las bandas de absorción correspondientes a la triple ligadura terminal y la de acetilenos terminales (ver fig. 6), indicando esto que se ha obtenido un polímero de alto peso molecular.

Figura 8. IR. Correspondiente a los compuestos 2 y 5.

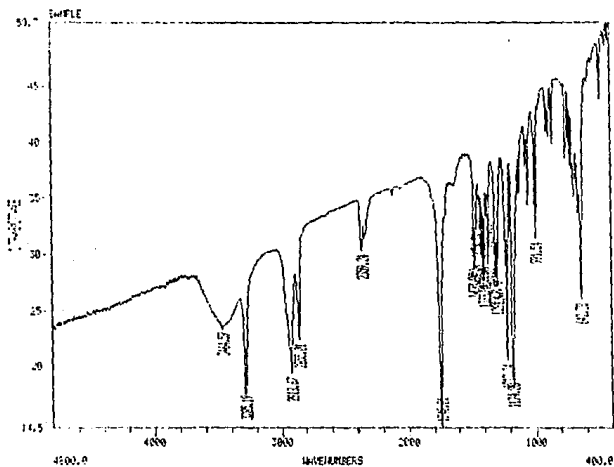


Nicolet Instrument  
Corporation.

**Observaciones:**

En esta figura puede observarse con claridad que en el espectro correspondiente al polímero (B), la banda de absorción del acetileno terminal (característica del monómero) ha desaparecido, y a su vez, aparecen las bandas correspondientes a los grupos diacetilénicos.

Figura 9. Espectro IR de Sebacato de Di(butin-3-ilo) (3).



Model Instrument  
Corporation

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )

3285

2120

1740

Observaciones:

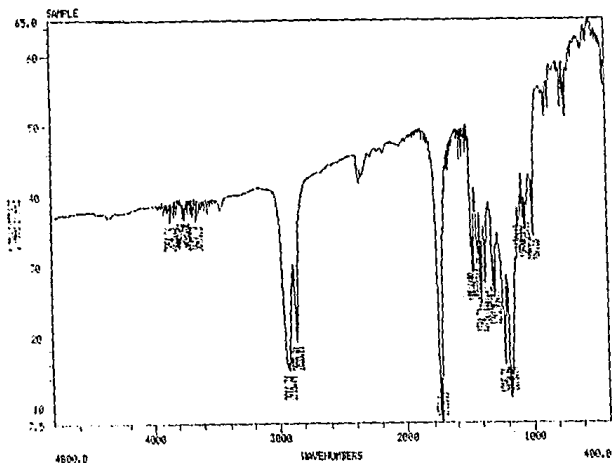
Banda de acetilenos terminales.

Triple ligadura terminal.

Grupo éster.

Figura 10. Espectro IR Poli(sebacato de octa-3,5-diinileno)

(6).



Nicolet Instrument  
Corporation

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )

2260, 2200, 2150

1736

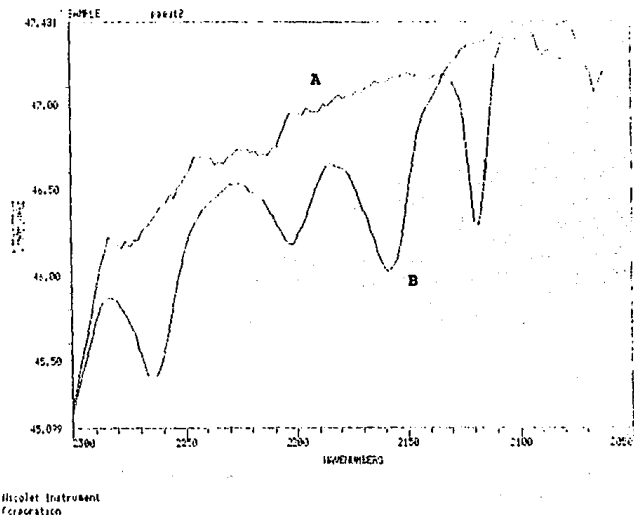
Observaciones:

Grupos diacetilénicos (ver fig. 11).

Grupo éster.

Es importante hacer notar la desaparición de las bandas de absorción correspondientes a la triple ligadura terminal y la de acetilenos terminales (ver fig. 9), indicando con esto que se ha obtenido un polímero con un alto peso molecular.

Figura 11. Espectro IR correspondiente a los compuestos 3 y 6.



**Observaciones:**

En esta figura puede observarse con claridad que en el espectro correspondiente al polímero (B), que la banda de absorción del acetileno terminal (característica del monómero) ha desaparecido, y a su vez, aparecen las bandas correspondientes a los grupos diacetilénicos.

Figura 12. Difracción de rayos-X de los polímeros 4(1), 5(2) y 6(3) con enfriamiento a temperatura ambiente después de la fusión.

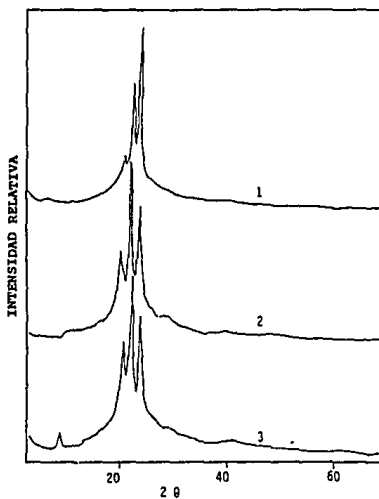




Figura 13. Curvas de DSC de los polímeros 4(-), 5(--), y 6(\*\*\*), con enfriamiento a temperatura ambiente después de la fusión.

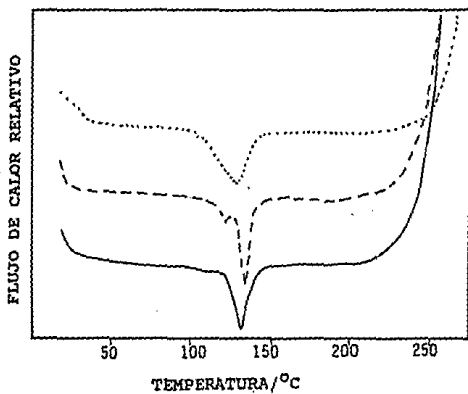


Figura 14. Espectro UV-visible de los polímeros 4(-), 5(--), y 6(\*\*\*), irradiados con una lámpara de mercurio a presión media por 30 minutos.

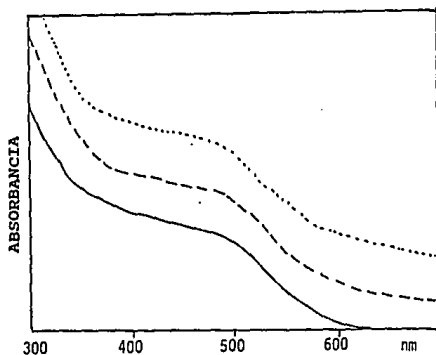


Figura 15. Espectro-IR del polímero 6 antes (-), y después (--) de la reticulación térmica en estado sólido a 90 °C durante 96 horas e irradiado con una lámpara de mercurio a presión media durante 30 minutos (· · ·).

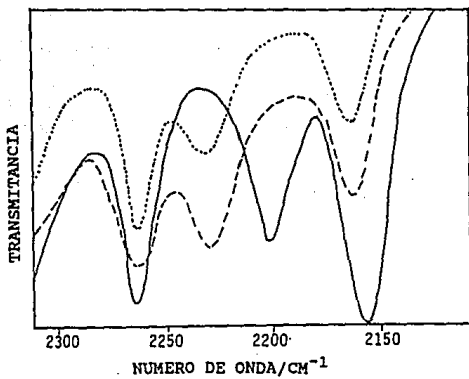


Figura 16. Espectro-IR del polímero 6 antes (-), y después (--) de calentamiento a 180 °C durante 4 horas.

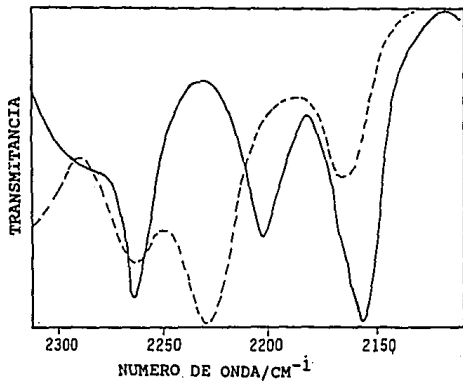


Figura 17. Espectro UV-visible del polímero 6 irradiado con una lámpara de mercurio a presión media durante 30 minutos (-), y después de un calentamiento a 115 °C durante 2 minutos (--).

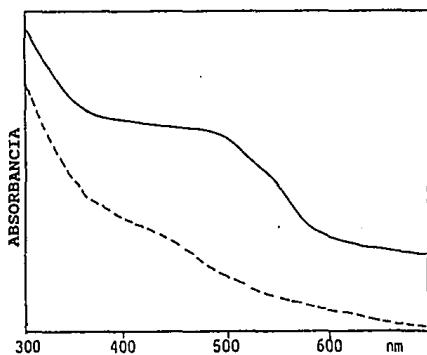
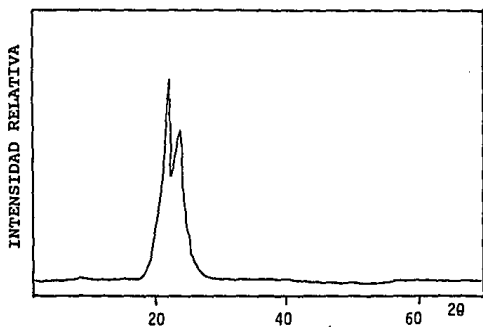


Figura 18. Difracción de rayos-X de una parte orientada de película del polímero 6 (una elongación del 150%).



**CAPITULO V**  
**ANALISIS DE RESULTADOS**

## 5. ANALISIS DE RESULTADOS.

Los polímeros 4,5 y 6 obtenidos son materiales en forma de fibra con una coloración blanca.

Estos polímeros fueron solubles a temperatura ambiente en solventes alifáticos clorados como TCE, cloroformo y cloruro de metileno; Las fuertes películas se pudieron moldear de las soluciones de los solventes mencionados o fundiéndose dichos materiales.

La ausencia de las bandas de absorción del monómero en las regiones de  $3280\text{ cm}^{-1}$  (C-H) y  $2120\text{ cm}^{-1}$  (C\*CH) del espectro infrarrojo de los polímeros así como la alta viscosidad inherente indican un alto peso molecular. Los polímeros fueron solubles en hidrocarburos aromáticos calientes como ODCB, clorobenceno, e incluso en ácido acético glacial, sin embargo, los polímeros precipitaron lentamente de esas soluciones cuando se enfriaron hasta temperatura ambiente.

Todos los polímeros son altamente cristalinos como se muestra en los resultados de rayos-X.(fig.12).

### Propiedades Térmicas:

Las curvas de DSC de los polímeros 4,5 y 6 son mostradas en la fig.13. Todos los polímeros tienen endotermas en la región de 100-140 °C, los cuales son atribuidos a la fundición. Los polímeros 4 y 5 tienen pequeños endotermas a 110 y 123 °C respectivamente, antes de los endotermas principales. Una No fusión fué observada en estas regiones, así de esta manera podemos atribuir dichos endotermas a



probables transiciones cristal-cristal las cuales son usuales entre diacetilenos (Ref.14).

Todos los polímeros tuvieron una exoterma que inicia alrededor de los 200 °C debido a la reticulación de grupos diacetilénicos en estado líquido acompañada por una descomposición parcial a una temperatura arriba de los 280 °C.

De los análisis de TGA de los polímeros, la caída de peso inició a los 280 °C, alcanzando un 35% a los 400 °C. En el rango de 130 a 180 °C los polímeros son lo suficientemente estables para procesarse en fuertes fibras y películas.

#### Polimerización Topoquímica inducida por Irradiación UV.

Todos los polímeros sintetizados son sensibles a la luz, cambiando su coloración a rojo bajo irradiación UV, mostrando un máximo de absorción en la región de visible, indicando con esto la formación de redes de diacetilenos.

El espectro de UV-visible de los polímeros irradiados son mostrados en la figura-14.

Los espectros UV-visible de la reticulación-UV y el de la polimerización térmica en estado sólido de los polímeros son idénticos, implicando esto un equivalente grado de conjugación.

#### Polimerización topoquímica inducida térmicamente.

Debido a la presencia de grupos diacetilénicos en los polímeros, ellos pueden ser reticulables topoquímicamente en el estado sólido, ya sea por irradiación o térmicamente.

La reticulación topoquímica inducida térmicamente en estado sólido es relativamente lenta. El proceso tomó algunos días a una temperatura de 90 °C para conseguir una conversión detectable de grupos diacetilénicos, siguiendo la conversión por espectroscopía IR.

La fig-15 muestra las bandas de absorción correspondientes a los grupos diacetilénicos a 2260, 2200 y 2150  $\text{cm}^{-1}$ , decreciendo gradualmente en su intensidad mientras las nuevas bandas de absorción aparecen a 2230  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces triples conjugados de estructuras de polidiacetileno formados. Al mismo tiempo los polímeros cambian su coloración a rojo bajo calentamiento desarrollándose una banda de absorción en la región de visible, característica en la formación de estructuras de polidiacetileno. Todos los polímeros reticulados térmicamente tuvieron un ancho de absorción en la región del visible similar a la reticulación vía UV, indicando la formación de una red de polidiacetileno conjugados incompleta.

La reticulación térmica de los polímeros 4, 5 y 6 en su estado fundido fue también estudiada.

Cuando se calentó a 180 °C bajo atmósfera de nitrógeno el polímero se fundió, solidificando varias horas más tarde y cambiando su coloración a un café oscuro. El espectro Infrarrojo del polímero 6 antes y después del calentamiento por 4 horas a 180 °C se muestra en la figura 16. Los polímeros 4 y 5 tienen un espectro similar al 6. Así se puede observar de la comparación de la fig-15 y la fig-16 que los espectros IR de la reticulación de los polímeros en estado sólido y la reticulación en estado fundido son idénticos; las bandas de absorción correspondientes a los grupos diacetilénicos a 2260, 2200 y

2150  $\text{cm}^{-1}$  decrecen gradualmente en su intensidad mientras la nueva banda de absorción aparece a 2230  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los triples enlaces conjugados de estructuras de polidiacetilenos. Consecuentemente, podría concluirse que la reticulación térmica de los polímeros 4, 5 y 6 en el estado fundido y en el estado sólido da por resultado principalmente la formación de estructuras de 1,4-polidiacetilenos. Sin embargo, en este caso las estructuras conjugadas inferiores son formadas según sean consideradas la ausencia de máximos de ondas de absorción en la región de visible. Un reciente trabajo ha mostrado que la polimerización-1,4 de diacetilenos no siempre ocurre exclusivamente dentro de organizaciones cristalinas (ref.15).

De la comparación de la fig-15 y la fig-16, se puede ver claramente que en ningún caso la conversión de grupos diacetilénicos alcanza el 100%. El calentamiento o irradiación en menos tiempo de los polímeros llevó a la reducción de la intensidad de los picos diacetilénicos en el espectro IR. Esto es probablemente debido a que no todos los grupos diacetilénicos tienen una disposición favorable para la reticulación y que la formación de redes de polidiacetilenos restringe el movimiento molecular de las cadenas poliméricas.

Se observó una transición termocrómica irreversible en la reticulación parcial térmica y en UV de los polímeros 4-6 en el estado sólido. Esto ocurrió en todos los polímeros bajo calentamiento en el rango de 110-120  $^{\circ}\text{C}$ , acompañado por cambios de color desde el naranja al amarillo claro. Un ejemplo de los cambios espectrales es mostrado en la figura-17. La existencia de una amplia variedad de

transiciones termocrómicas ya ha sido muy bien explicada en otros trabajos (39), siendo interpretada a un nivel molecular para explicar los cambios de color. En este caso la desaparición de las prolongadas ondas de absorción máximas puede ser explicada por cambios conformacionales de las cadenas poliméricas los cuales ocurren bajo calentamiento cuando las macromoléculas inician el movimiento. El movimiento de las cadenas de polímero altera la conjugación en las redes de polidiacetileno que causa que pequeñas ondas desvíen el máximo de absorción. La irreversibilidad de la transición termocrómica es a su vez provocada por la falta de fuertes interacciones entre las macromoléculas no polares en los polímeros 4-6 (como los enlaces de Hidrógeno), que bajo enfriamiento evitan el retorno de las macromoléculas a su conformación original.

Todos los polímeros preparados pudieron ser estirados a temperatura ambiente hasta en un 400%.

Cuando fueron estiradas estas películas, de translúcidas se tornaron a transparentes, probablemente debido a la orientación cristalina en la dirección de elongación. Así podemos ver que el estiramiento en frío de las muestras, según la figura-18, éstas son altamente cristalinas.

Conforme a los datos de Polarización óptica de microscopio las muestras son ópticamente anisotrópicas lo que implica una sola dirección en la orientación de los cristalitas.

**CAPITULO VI**  
**CONCLUSIONES**

### CONCLUSIONES.

En conclusión, se sintetizó una serie de nuevos poliésteres termoplásticos que contienen grupos diacetilénicos con un alto peso molecular por poliacoplamiento oxidativo de los 3-butinil diésteres de sus respectivos diácidos alifáticos. Se mostró que todos los polímeros sintetizados son altamente cristalinos y sensibles a la luz. Los polímeros preparados tuvieron un rango cercano a los 50 °C entre el punto de fusión y el comienzo de la reticulación térmica de los grupos diacetilénicos, lo que hace posible el proceso del polímero desde la fusión seguida de la reticulación topoquímica en el estado sólido.

La reticulación topoquímica térmicamente inducida de los polímeros en el estado sólido, la reticulación en el estado fundido y la polimerización topoquímica inducida mediante irradiación UV en el estado sólido fueron estudiadas. Fué encontrado que aún en el estado fundido la polimerización topoquímica térmica dió como resultado en formación de estructuras de 1,4-polidiacetilenos, o por lo menos parcialmente. Fué observada una transición termocrómica para todos los polímeros polimerizados topoquímicamente parcialmente, lo cual fué debido a cambios conformacionales de las cadenas de polímero.

Los polímeros pudieron ser estirados a temperatura ambiente, hasta alcanzar una longitud de hasta 4 veces mayor a su tamaño original. Se obtuvieron fuertes fibras, ópticamente transparentes, anisotrópicas y sensibles a la luz.

El resultado de este trabajo, así como los realizados anteriormente por otros autores, muestran que la reacción de acoplamiento oxidativo de Diacetilenos terminales puede aplicarse con éxito para la preparación de diferentes tipos de polímeros de un alto peso molecular que contengan grupos diacetilénicos.

## BIBLIOGRAFIA



## BIBLIOGRAFIA

1. Solomons, T.W.; Fundamentos de Química Orgánica; Editorial Limusa; México (1990).
2. Morrison, R.T. y Boyd, R.N.; Química Orgánica; 2ª Edición; Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A.; México (1985).
3. Billmeyer F.W.; Textbook of Polymer Science; 2ª Edición; John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1978).
4. Maruel, Carl S.; An Introduction to the Organic Chemist of High Polymer; John Wiley and Sons, Inc. N.Y. (1962).
5. Guzman, G. Martin; El Mecanismo de las Reacciones de Polimerización; Consejo Superior de Investigación Científica; Madrid (1959).
6. Bjorksten Research Laboratories; Polyesters and Their Applications; Reinholz Publishing Corporation (1951).
7. Koenig, Jack L.; Spectroscopy of Polymers; American Chemical Society (1992).
8. Silverstein R.M., Bassler G.C. y Morrill T.C.; Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos; Editorial Diana; México 1981.
9. G. Wagner, *Makromolec. Chem.*, **134**, 219 (1970).
10. S. Kuhiling, H. Keul, and H. Hocker. *Macromolecules*, **23**, 4192 (1990).
11. M. F. Rubner. *Macromolecules*, **19**, 2129 (1986).
12. M. Estrada, G. Burillo and T. Ogawa. *Polymers for Advanced Technologies*, **3**, 419 (1992).

13. S. Fomine, T. Ogawa. *Polymer Journal*, **26**, 95 (1994).
14. J. Kaiser, G. Wegner, E. Fisher, *Isr. J. Chem.*, **10**, 157, (1972).
15. M. A. Schen, K. Kotowski, J. Cline. *Polymer*, **32**, 1821, (1991).
16. G. Wegner, *Naturforsch.*, **24B**, 824 (1969).
17. P. Smith, *Bell Syst. Tec. J.*, **62**, 1975 (1982).
18. D. Bloor and R. Chance, Editors, "Polydiacetylenes", Martinus Nijhoff Dordrecht, Netherland, 1985.
19. D.C. Chemila J. Zyss, Ed., "Nonlinear optical Properties of Organic Molecules and Crystals", vol. 2, Academic Press, Inc., New York, 1987.
20. R. Baughman, E. Turi, *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, **11**, 2453, (1973).
21. P. Townsend, G. Baker, N. Schlotter, C. Klausner and S. Etemad, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1782, (1988).
22. W. Krug, E. Miao, M. Derstine and J. Valera, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**, 726, (1989).
23. J. Le Moigne, A. Thierry, P. Chollet, F. Kajzar and J. Messier, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6647, (1988).
24. P. Chollet, F. Kajzar, J. Messier, J. Nunzi and D. Grec, *Rev. Phys. Appl.*, **22**, 1221, (1987).
25. M. Thakur and S. Meyler, *Macromolecules*, **18**, 2341, (1985).
26. L. Yu, M. Chen, L. Dalton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 127, (1991).

27. J. Perez, G. Burillo, M. Roa, C. Vasquez, and T. Ogawa, *Polym. Bull.*, **27**, 527, (1992).
28. R. Liang and A. Reiser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 451, (1987).
29. R. Liang, W. Lai and A. Reiser, *Macromolecules*, **19**, 1685, (1986).
30. M. Rubner, *Macromolecules*, **19**, 2114, (1986).
31. A. Hay, *J. Org. Chem.*, **25**, 1275, (1960).
32. A. Newkirk, A. Hay, R. McDonald, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2**, 2217, (1964).
33. M. Bardamova, et al, *Vysokomolek. Soedin.*, **B9** (11); **CA.**, **68**, 30218y (1968).
34. E. Kwock, T. Braid Jr. and T. Miller, *Macromolecules*, **26**, 2935, (1993).
35. S. Fomine, M. Marín and T. Ogawa, *Macromolec. Symp.* (1994) *in press*.
36. D. Rutherford, J. Stille, C. Elliott and V. Reichert, *Macromolecules*, **25**, 2294, (1992).
37. R. Neyra, C. Chavarín, T. Ogawa, Abstracts, "Memorias de la División de Polímeros", 28<sup>o</sup> Congreso Mexicano de Química Puro y Aplicada, Nov. 1992, Puerto Vallarta, p. 60.
38. S. Fomine, R. Neyra and T. Ogawa, *Polym. J.*, **26**, 845, (1994).
39. R. R. Chance, G. N. Patel, J. D. Witt., *J. Chem. Phys.*, **71**, 206, (1979).