

143
2e-1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE NUEVAS POLIAMIDAS CON GRUPOS
DIACETILENICOS EN SU CADENA LATERAL.

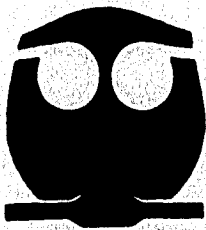
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ADRIANA VEGA GARNICA



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

¡GRACIAS!

A Dios por verme guiado por el mejor camino para lograr una meta más en mi vida, además de permitirme llegar a ella en compañía de mi familia y amigos.

A mis padres, Efrén y Yolanda; por su apoyo incondicional, su amor, además de su paciencia para conmigo en la espera por la culminación de este trabajo de tesis, pero sobre todo, porque han dedicado a mi lo mejor de su vida.

A mi hermano Efrén, por estar conmigo en los momentos precisos, por el gran cariño que nos tenemos y por el apoyo incondicional que me ha dado.

A Eloisa y Efraín por su cariño.

A mis amigas Mary (Yoyis), Lupita, Esther y Maricarmen por su apoyo y amistad incondicional.

A mis amigas de apartamento por todas las porras recibidas.

A mis amigos de la UNICAT por el apoyo recibido, con agradecimiento especial a Alfredo.

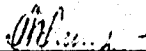
A mis amigas del IIM, Margarita, y Paty Rodríguez por la amistad brindada.

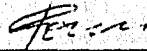
A Mila y Sergei por brindarme la oportunidad de colaborar con ellos.

Jurado asignado:

Presidente:	Prof. Cervera Flores Ernestina
Vocal:	Prof. Guzman de las Casas Carlos
Secretario:	Prof. Fomina Lioudmila
Primer suplente:	Prof. Garcia Osuna Adolfo
Segundo suplente	Prof. Cruz Gomez Modesto Javier

El trabajo fue desarrollado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.


Asesor de Tesis
Dra. Fomina Lioudmila
Investigadora UNAM-IIM


Supervisor Técnico
Dr. Fomine Sergei
Investigador UNAM-IIM


Sustentante
Adriana Vega Garnica

CONTENIDO

Objetivos	1
Capitulo I	
Introducción	2
Capitulo II	
Generalidades	3
2.1 Conceptos Básicos	3
2.2 Procesos de Polimerización	4
2.2.1 Polimerización de Condensación	5
2.2.2 Polimerización de Adición	6
2.3 Reacciones Químicas de los Polimeros	7
2.4 Polidiacetilenos	8
2.4.1 Diacetilenos	8
2.4.2 Polidiacetilenos	9
2.5 Poliamidas	11
2.5.1 Nomenclatura	11
2.5.2 Polimerización Directa	12
2.5.3 Polimerización por ruptura de anillos	13
2.5.4 Otros Mecanismos	13
2.5.5 Métodos de preparación basado en Consideraciones Fisicoquímicas	14
-Polimerización en estado de fusión	14
-Polimerización en estado sólido	14
-Polimerización a bajas Temperaturas	15
2.5.6 Propiedades de las Poliamidas	16
2.5.7 Aplicaciones	19
2.6 Policondensación Interfacial	21
2.6.1 Policondensación sin agitación	22
2.6.2 Mecanismo de Formación del Polímero	23
2.6.3 Aplicaciones	23
2.6.4 Policondensación con agitación	23
2.7 Acoplamiento de Acetilenos Terminales con 1-Bromoacetilenos por el método de Cadiot-Chodkiewicz	24
2.7.1 Características Experimentales	24
2.7.2 Factores de reacción	25

Capitulo III	
Desarrollo Experimental	27
3.1 Síntesis del Monómero	28
3.1.1 Preparación del ácido aminotereftálico, AAT	29
3.1.2 Preparación del ácido hidroxitereftálico, AHT	29
3.1.3 Preparación del dimetilhidroxitereftalato, DHT	30
3.1.4 Preparación del propargiloxidimetiltereftalato, PDT	30
3.1.5 Preparación del ácido propargiloxitereftálico, APT	31
3.1.6 Preparación del cloruro de propargiloxitereftaloilo, CPT	33
3.1.7 Preparación de los polimeros Poli{alquenileno(propargiloxi)tereftal- -butamida}, PA1 -hexamida}, PA2 -dodecamida}, PA3	34
3.1.8 Preparación de los polimeros Poli{4-ol-butinil-1-alquenileno(propargiloxi)tereftal- -butamida}, PADA1 -hexamida}, PADA2 -dodecamida}, PADA3	39
Capitulo IV	
Medidas y preparación de muestras	44
Capitulo V	
Resultados y análisis	46
Capitulo VI	
Conclusiones	67
Apendice A	68
Indice de figuras	70
Bibliografía	72

OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar polímeros que contengan

grupos diacetilénicos en la cadena lateral.

CAPITULO I

INTRODUCCION

La incorporación de grupos de diacetileno (DA) en la cadena lateral del polímero es útil para la síntesis de nuevos materiales con altos módulos o propiedades ópticas no lineal (ONL). Sin embargo cuando la cadena principal contiene los grupos diacetilénicos, ésta tiende a cristalizar, dando películas de poco valor para aplicaciones ópticas, además de que algunas veces dificulta el proceso debido a la rigidez de los DA. La incorporación de grupos DA en la cadena lateral puede mejorar la calidad óptica de los polímeros que los contienen. Sin embargo, hay pocos ejemplos de polímeros que contienen estos grupos en su cadena lateral, preparados por la polimerización de 4-vinildifenildiacetileno^(1,2). Han sido también reportadas sus copolimerizaciones de radical con monómeros de vinilo, anhídrido maleico⁽³⁾, estireno y metilmetacrilato⁽⁴⁾.

Este trabajo de tesis presenta una ruta para sintetizar nuevas poliamidas, las cuales contienen grupos diacetilénicos en su cadena lateral, éstas fueron preparadas por acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz del polímero precursor, orientando lateralmente (al lado propargiloxi) grupos 4-bromo-3-butin-1-ol; dando polímeros de peso molecular moderado los cuales contienen el grupo diacetileno en la cadena lateral.

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1 CONCEPTOS BASICOS

La ciencia de los polimeros se divide en materiales biológicos y no biológicos, ambos son de gran importancia. Los polimeros biológicos forman la base de la vida y de la inteligencia, y proporcionan gran parte del alimento del que vive el hombre; dentro de la rama de los no biológicos se encuentran principalmente los materiales sintéticos utilizados para plásticos, fibras y elastómeros.

Hoy en día estas sustancias son verdaderamente indispensables a la humanidad, siendo esenciales para su vestido, habitación y transportes, entre otros.

Los polimeros son macromoléculas formadas por un gran número de moléculas pequeñas. Las pequeñas moléculas que se reaccionan mutuamente (en cantidades suficientes para dar propiedades de endurecimiento)⁽⁶⁾ para formar polimeros se llaman monómeros y las reacciones en las cuales se combinan son llamadas polimerizaciones⁽⁷⁾.

Los materiales poliméricos, existen al menos en tres formas generales:

El primer arreglo básico es el de cadena recta (desde el punto de vista de estructura de la cadena), donde los monómeros están unidos de manera que el arreglo sea lineal; el segundo arreglo es aquel de cadena ramificada, estas ramas pueden originarse como resultado de un proceso secundario o por la presencia de tres grupos reactivos en un monómero; y el tercer arreglo posible es el de reticulación producido por cadenas lineales interconectadas⁽⁹⁾. (Véase Fig. 2.1)

La longitud de la cadena del polimero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización⁽¹⁰⁾.

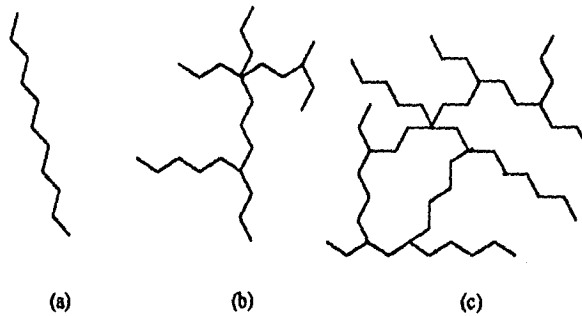


Fig. 2.1. Formas generales de los polímeros, (a) cadena recta, (b) cadena ramificada, (c) reticulación.

El peso molecular de un polímero es de primer importancia en la síntesis y aplicaciones. Las interesantes y útiles propiedades mecánicas que son únicas asociadas con materiales poliméricos son una consecuencia de sus altos pesos moleculares⁽⁷⁾, sin embargo, otras propiedades muestran diferentes dependencias, tales como la fuerza, entre otras.

El peso molecular de un polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.

2.2 PROCESOS DE POLIMERIZACION

Los procesos de polimerización fueron divididos por Carothers y Flory (1929) en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y de adición; otra clasificación los divide en polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena. Los términos condensación y etapa son usualmente usados como sinónimos al igual que los términos adición y cadena. Sin embargo, la base de sus clasificaciones es distinta; la clasificación condensación-adición es aplicable para la composición o estructura de los polímeros y la clasificación etapa-cadena esta basada en los mecanismos de las reacciones de polimerización⁽⁷⁾. En la tabla 2.1 se mencionan algunas de las diferencias entre los procesos de Polimerización en Cadena y por Etapa.

TABLA 2.1. DIFERENCIAS ENTRE LOS MECANISMOS DE POLIMERIZACION EN CADENA Y POR ETAPA⁽⁷⁾

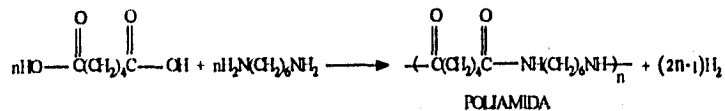
Polimerización en cadena	Polimerización por etapas
Solo la reacción de crecimiento adiciona a la cadena una unidad repetitiva cada vez.	Cualquiera dos especies moleculares presentes pueden reaccionar.
La concentración de monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece al comienzo de la reacción: cuando el GP*.
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 largos son esenciales para obtener pesos moleculares elevados.
La mezcla de reacción contiene solamente monómero, alto polímero, y unos 10^{-8} ppm de radicales en crecimiento.	En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes.

*Grado de polimerización

2.2.1 POLIMERIZACION DE CONDENSACION.

La polimerización de condensación es definida por IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) como la polimerización por un repetido proceso de condensación, es decir, en la cual tiene lugar la pérdida de moléculas pequeñas; los productos de esta reacción de polimerización son llamados polímeros de condensación⁽⁶⁾.

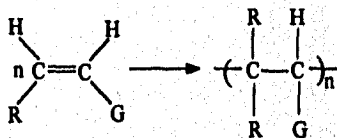
Los polímeros de condensación son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva contiene menos átomos que el del monómero o monómeros y necesariamente el peso molecular del polímero es menor que la suma de los pesos moleculares del monómero o monómeros que se combinaron para formar la cadena⁽¹¹⁾. Por ejemplo:



el agua es frecuentemente la pequeña molécula que se separa durante la condensación⁽⁶⁾. Entre los polímeros de condensación más importantes están las poliamidas y poliésteres⁽¹²⁾.

2.2.2 POLIMERIZACION DE ADICION

La Polimerización de Adición es definida por IUPAC como una polimerización por un repetido proceso de adición⁽¹³⁾. Estos polímeros tienen el peso molecular de la unidad repetitiva igual al peso molecular del monómero, y el peso molecular es simplemente la suma de los pesos moleculares de todos los monómeros combinados en la cadena. La reacción de polimerización de adición puede ser representada de la siguiente forma:



en la cual se observa que las masas moleculares, tanto del polímero como del monómero son iguales.

Por lo tanto, puede decirse que la polimerización de condensación implica la pérdida de una molécula pequeña en cada paso de la reacción, mientras que en la polimerización de adición esta característica se haya ausente⁽¹⁰⁾.

2.3 REACCIONES QUIMICAS DE LOS POLIMEROS

La mayoría de los polímeros experimentan reacciones químicas análogamente a como lo hacen los compuestos de bajo peso molecular, siempre que los reaccionantes puedan ser suministrados a los sitios de reacción; por lo cual, la mayoría de estas reacciones se realizan en disolución⁽¹⁰⁾.

No obstante, la conversión y rendimientos encontrados en las reacciones de polímeros puede ser atribuido a un número de efectos y características especiales; de las más importantes tenemos: la cristalinidad, la solubilidad, los efectos estéricos o cuando la reacción incluye dos grupos funcionales, entre otros.

Algunas de las reacciones que experimentan algunos polímeros, por ejemplo, los polímeros insaturados, son las reacciones de isomerización, ciclación, adición, epoxidación e hidrogenación; mientras que los hidrocarburos poliméricos saturados pueden ser substituidos en la cadena principal, la lateral o el núcleo si es aromático; los polímeros reactivos terminalmente pueden producir copolímeros de bloque, en tanto que las reacciones de ramificación, pueden conducir a copolímeros de injerto. Además los polímeros, también pueden experimentar reacciones de acoplamiento, las cuales provocan aumentos en el peso molecular como el caso de los poliuretanos o el entrecruzamiento de resinas termofijas.

2.4 POLIDIACETILENOS

2.4.1 DIACETILENOS

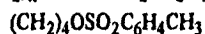
Monómeros, oligómeros y polímeros que contienen el grupo acetileno ($-C\equiv C-H$), y sustituciones en el mismo ($-C\equiv C-R$), han recibido considerablemente la atención. Los trabajos sobre preparación térmica de materiales que contienen acetileno, durante los últimos años han producido significantes avances, pues estos presentan una excelente procesabilidad, resistencia a solventes y a la humedad, además de presentar excelentes propiedades mecánicas; debido a esto las investigaciones y desarrollos se encuentran en constante progreso⁽¹³⁾.

Los diacetilenos (DAs) recibieron considerablemente la atención desde que Wegner reportó la polimerización en estado sólido de algunos cristales (DAs) en 1969⁽¹⁴⁾. Esta polimerización es llamada "Polimerización Topoquímica" y se lleva a cabo por medio de luz o irradiación gama para producir cristales de polidiacetileno (PDAs), sin embargo, no todos los DAs sufren tal polimerización, muchos no polimerizan en estado sólido, algunos polimerizan en estado fundido, dando polímeros amorfos y otros que pueden ser polimerizados en multicapas usando la técnica de Langmuir⁽¹⁶⁾.

Dos mecanismos de reacción pueden ser postulados para la polimerización topoquímica de DAs, involucrando diradicales o el carbeno al final de la cadena. El primer mecanismo conduce a la estructura de un butatrieno (I), la última a la estructura de cadenas de polidiacetileno (II).

Sixl y sus colaboradores han sido capaces de demostrar que los diradicales energéticamente favorecidos, que dan lugar a la estructura del butatrieno (I), son solamente observados en oligómeros con cadenas cortas comparativamente con las largas ($n < 7$).

parafluorobenzen-sulfonato, el cual contiene sólo una unidad de CH₂ entre los enlaces y al final del lado del grupo, son insolubles; mientras que los PDA's con substituyentes:



o los hechos por Plachetta, los cuales contienen (CH₂)_n con n ≥ 3 son solubles⁽¹⁶⁾.

A diferencia del poliacetileno, los polidiacetilenos son materiales interesantes, debido a sus notables propiedades espectroscópicas, lo cual ha sido de utilidad para estudiar su comportamiento eléctrico, estructural y óptico⁽¹⁸⁾.

Los PDA's pueden ser preparados por la usual polimerización de condensación o adición de monómeros que contienen DA's. A causa de que muchos DA's son inestables al calor, la polimerización debe llevarse a cabo en condiciones moderadas como la polimerización en solución a temperatura ambiente, por policondensación interfásial, etc.

La investigación dentro de esta área se desarrolló rápidamente, logrando sintetizar polímeros que contienen DA's en las distintas familias de grupos funcionales, por ejemplo:

- Poliésteres a partir del 3,3-butadiinilendibencilalcohol y dicloruros de ácido.
- Poliésteres y policarbonatos preparados por poliacooplamiento oxidativo de diésteres diacetilénicos y carbonatos.
- Otros, entre los cuales se encuentran una serie de polímeros con DA's aromáticos y las poliamidas de alto peso molecular.

El campo de PDA's, después de 15 años de investigación activa es todavía intrigante, esta lleno de sorpresas y es ahora considerado uno de los campos clásicos en el cual la química orgánica del estado sólido se está desarrollando experimental y conceptualmente⁽¹⁸⁾.

2.5 POLIAMIDAS

POLIAMIDAS

Las poliamidas son definidas como polímeros que contienen el grupo amido (-CO-NH-) en la cadena principal del polímero. Varios tipos de poliamidas caen dentro de esta definición. Los más importantes polímeros comerciales son las poliamidas sintéticas alifáticas o aromáticas comúnmente llamados "Nylons"⁽¹⁹⁾.

Los intermediarios para los nylons son ácidos carboxílicos, diaminas, amino ácidos y lactamas.

Los nylons son usualmente identificados numéricamente usando el número de carbonos de la unidad básica de la cadena del polímero y dos dígitos son usados cuando el nylon es derivado de una diamina y un diácido; el primer dígito del par se refiere a la diamina⁽²⁰⁾.

2.5.1 NOMENCLATURA

Como se mencionó anteriormente, las poliamidas alifáticas son identificadas por números que identifican el número de átomos de carbono dentro del monómero (respectivo). Para la poliamida derivada de una diamina (AA) y un ácido dicarboxílico(BB) que se representa por el símbolo AABB son usados dos números, el primero da el número de átomos de carbono separando los átomos de nitrógeno de la diamina, y el segundo da el número de carbonos de la cadena recta del ácido dibásico. Por ejemplo, Nylon-6,6 es derivado de la hexametildiamina C-6 y un ácido adipico C-6 (fig. 2.2); el Nylon-2,8 es hecho de etilendiamina y ácido suberico, y el nylon-8,2 de octametildiamina y ácido oxálico (o un derivado). La poliamida, derivado del ácido ϵ -aminocaproico (6-aminohexanoico) o caprolactama, es conocida como nylon-6. El contenido de intermediarios en la cadena son usualmente codificadas con simples letras o cortas combinaciones que representan la estructura de la cadena, por ejemplo; el ácido tereftálico e isoftálico son

frecuentemente codificados con T y I respectivamente. El nylon-6,T representa la poliamida de hexametilendiamina y ácido terftálico.

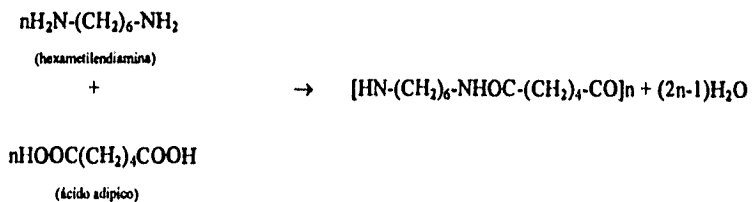


Fig. 2.3. Nylon 6,6 (Derivado de hexametilendiamina y ácido adipico).

Tres clases generales de poliamidas pueden ser distinguidas conforme a los mecanismos básicos involucrados en la elaboración de el polímero para las unidades monoméricas. Estas son:

1. Poliamidas formadas por polimerización directa.
2. Poliamidas formadas por apertura de ciclo.
3. Otros.

También utilizando las consideraciones fisico-químicas podemos hacer otra clasificación:

1. Polimerización en estado de fusión
2. Polimerización estado-sólido.
3. Polimerización a bajas temperaturas.
 - a) Polimerización interfacial
 - b) Polimerización en solución

2.5.2 POLIMERIZACION DIRECTA

Este tipo de reacción es ejemplificada por la condensación de una diamina con eliminación de agua durante la polimerización.

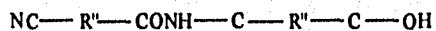
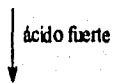
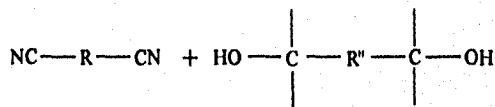
2.5.3 POLIMERIZACION POR RUPTURA DE ANILLOS

Este tipo de mecanismo de reacción es característico de lactamas. El anillo es inducido uno a uno catalíticamente o en presencia de una pequeña cantidad de agua. En el último caso, el mecanismo es llamado "polimerización hidrofóbica".

Las lactamas pueden ser también polimerizadas por un mecanismo de cadena iónica donde el monómero ataca a sus centros activos orientados a cargas negativas. Este mecanismo es llamado "Polimerización iónica".

2.5.4 OTROS MECANISMOS

Tenemos otros mecanismos que no han sido comercializados; por ejemplo, la reacción de nitrilos con oleofinas y alcoholes terciarios (véase la ecuación).



R'': radical alquilen

2.5.5 METODOS DE PREPARACION BASADO EN LAS CONSIDERACIONES FISICOQUIMICAS

1. POLIMERIZACION EN ESTADO DE FUSION

Es necesario, en este tipo de polimerización mantener arriba el punto de fusión, para evitar la formación de productos sólidos que puedan interferir con el equilibrio. Es necesario que ambos, el monómero y el polímero sean térmicamente estables justamente por arriba de su punto de fusión mientras se establezca el equilibrio.

2. POLIMERIZACION EN ESTADO-SOLIDO

En grupos terminales libres que permanecen disponibles durante el curso de la polimerización con polímeros del tipo AB y AAB es posible una condensación a mayores pesos moleculares, además de que la concentración de vapor de agua sobre la fase condensada esta por debajo del valor de equilibrio para las condiciones obtenidas. En estas condiciones la polimerización puede proceder en estado sólido.

Esta técnica es frecuentemente usada como una segunda etapa de manufactura de poliamidas, después de que el polímero ha sido llevado a cierto peso molecular por el tipo convencional de polimerización, y en efecto esto es, algunas veces preferible a la polimerización en estado de fusión donde se eliminan productos gaseosos de condensación de una fusión viscosa, técnicamente difícil

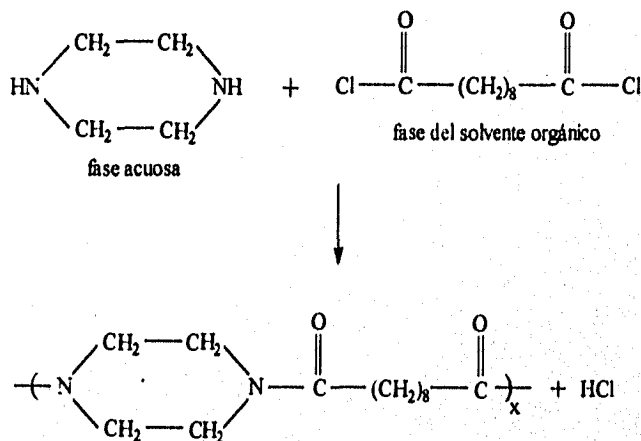
La polimerización de estado-sólido es especialmente ventajosa si componentes ramificados o reticulados son incorporados en la mezcla. Indicadores de ácidos por ejemplo fosfórico o sulfúrico pueden acelerar la reacción de condensación y grados de polimerización sobre 1000 pueden ser alcanzados.

3. POLIMERIZACION A BAJAS TEMPERATURAS

Esta técnica aplicada a poliamidas, son innovaciones recientes y fue desarrollado para dar mayor rapidez a la polimerización y lograr pesos moleculares altos.

Esta polimerización ha sido distinguida por dos diferentes tipos, que a continuación mencionaremos brevemente.

a) Polimerización Interfacial: En este tipo de polimerización, la polimerización ocurre en la interfase entre el agua que contiene un intermediario bifuncional (por ejemplo una diamina); y el solvente orgánico inmiscible en agua, el cual contiene el otro componente bifuncional (comúnmente un cloruro de diácido), véase policondensación interfacial (pag. 21). Un ejemplo típico es el de la reacción de piperazina con cloruro de sabacoilo.



b) Polimerización en solución: Este método de polimerización es un desarrollo del método interfacial; pero en este caso, el medio es no acuoso. El método es particularmente usado para diaminas de baja basicidad o por la facilidad de hidrolizar cloruro de ácido⁽²⁰⁾.

Varios tipos de poliamidas tienen propiedades físicas y químicas similares, a continuación se describirán algunas de éstas, en tal forma que se engloben de manera general.

2.5.6 PROPIEDADES DE LAS POLIAMIDAS

En poliamidas, como en otros polímeros, la cristalinidad es favorecida por el grado de regularidad de los espacios de los grupos funcionales, del volumen molecular de estos grupos y la capacidad de formar un arreglo de átomos regular.

La permeabilidad de delgadas secciones de poliamidas de fluidos depende del tipo y grado de cristalinidad del polímero, decrece cuando incrementa la proporción de CH_2/CONH y decrece fuertemente cuando aumenta la cristalinidad (la orientación molecular tienen el mismo efecto). La permeabilidad de las poliamidas a otros gases, en contraste a vapor de agua, es relativamente pequeña cuando fuertes fuerzas intermoleculares (enlaces de hidrógeno) son involucrados; sin embargo, incrementa con el contenido de humedad del polímero, debido a que incrementa la movilidad de la cadena en la porción amorfa de él mismo. Véase la tabla 2.2.

TABLA 2.2. PERMEABILIDAD DE NYLON-6 A GASES INORGANICOS
(CORTESIA CARL HANSER VERLAG)

Espesor de lámina = 10 μm

Gas	Nitrógeno	Oxígeno	Hidrogeno	Dioxido de Carbono
Vel. de Permeación $\text{cm}^3/\text{dm}^2 \text{ 24h atm}$	0.07	0.03	6.0	2.0

En la tabla 2.3, se puede apreciar que las poliamidas son comparativamente impermeables a fluidos hidrocarbonados, pero relativamente permeables a alcoholes.

También la cristalinidad es un factor importante y determinante en la velocidad de difusión o interacción química entre el fluido y el polímero. Generalmente velocidades de difusión son pequeñas y la acción química es menor a mayor cristalinidad de la poliamida.

La velocidad de difusión de solventes dentro de la sección gruesa de la poliamida, depende de el tipo de solvente, concentración y temperatura, y en caso de ácidos acuosos del valor de pH.

**TABLA 2.3 VELOCIDAD DE PERMEACION DE VAPOR DE SOLVENTES
ATRAVES DE UNA PELICULA DE NYLON-6 (Cortesía Kunststoffe).**

Esesor de lámina=1mm Temperatura=20°C

Solvente	Velocidad de permeación (g/24h m ²)
n-Hexano	0.420
Benceno	0.053
Tolueno	0.130
Cloroformo	2.800
Tetracloruro de carbono	0.030
Metanol	4.500
Etanol	5.100
Isopropanol	2.100
Dietileter	0.840
Isopropileter	0.072
Dioxano	0.038
Acetona	0.230
Acido acético	0.190
Dietilamina	0.001
Piridina	0.005

La gravedad específica de las poliamidas es dependiente también del tipo y grado de cristalinidad, aquella incrementa con el grado de la última y disminuye si aumenta el número de grupos de metileno en la cadena.

Las propiedades de impacto de una poliamida depende de la temperatura del material, contenido de humedad, velocidad de impacto, efectos de concentración de la tensión y la anisotropía.

La fuerza de impacto de poliamidas incrementa con el peso molecular promedio.

El peso molecular y su distribución, son importantes en el procesado de poliamidas ya sean moldeadas o extruidas, ya que los procesos se ven favorecidos por lo bajos pesos moleculares; sin embargo, la base limite para su peso esta determinado por la necesidad de --

TABLA 2.4. RANGOS DE GRAVEDAD ESPECIFICA
PARA POLIAMIDAS COMERCIALES
(Valuados a Temperatura Ambiente)

Poliamida	Gravedad Especifica (rango)
66	1.13 - 1.16
6	1.12 - 1.15
8	1.06 - 1.08
6,10	1.07 - 1.09
11	1.03 - 1.05
12	1.01 - 1.04

preservar propiedades mecánicas en el polímero final.

Las poliamidas sin mezclar son generalmente transparentes y casi sin color en el estado fundido y blanco opaco o blanco-amarillento en el sólido, particularmente en el estado cristalino.

La mayoría de todas las propiedades eléctricas de las poliamidas son fuertemente afectadas por la presencia de humedad en el polímero; sin embargo, la capacidad de una poliamida particular de absorber humedad puede beneficiar a una aplicación eléctrica en particular. Estas propiedades, son adecuadas solamente en aplicaciones a baja frecuencia, esto debido a la estructura polar

Otra propiedad importante, es la buena resistencia química a solventes y sustancias químicas, con excepción de soluciones fuertes de ciertos ácidos minerales, compuestos fenólicos y oxidantes⁽¹⁴⁾.

Debido también al bajo coeficiente de fricción y a su resistencia a la abrasión, las poliamidas son usadas para hacer engranes, levas, cojinetes, etc.⁽²¹⁾

Las propiedades de los nylons que tienen una ventaja sobre otros termoplásticos, las podemos ver en la tabla 2.5, en donde la clasificación está basada en aplicaciones mecánica, eléctrica y química.

TABLA 2.5 PROPIEDADES DE LOS NYLONS

Grupo	Propiedades
Mecánico.	Alta fuerza y módulo elástico. Buena resistencia-impacto. Baja fricción. Buena resistencia-desgaste.
Física (incluyendo Térmica y Eléctrica).	Baja gravedad específica. Alto segundo orden de Transición. Alto y definido punto de fusión. Alta resistencia específica. Baja permeabilidad (cuando existe la presencia de puentes de hidrógeno).
Químico.	Resistencia a ácidos diluidos y álcalis de pH 4-14 Excelente resistencia a solventes orgánicos

2.5.7 APLICACIONES

Es imposible la mención de todas las aplicaciones de poliamidas, pero por medio de la siguiente tabla se da un panorama bastante amplio de algunas de las tantas aplicaciones.

TABLA 2.6. APLICACIONES DE ALGUNOS NYLONS

Industria/Area de uso	Tipo de nylon	Elemento
Agricultura	66	Dientes y cojinetes para podadoras.
Automotriz	66	Columna guía de cojinetes.
	66	Flotadores.
	66,6	Paneles de tableros.
	66	Asientos corredizos.
	66	Manijas de puertas.
	66	Distribuidor de levas.
Domestico y ropa	6,10,11	Bloqueadores de puertas y ventanas.
	66	Bandas friccionadoras.
	Todos	Mallas. Colador de alimentos, recogedores.
	Todos	Tazas y vasos.
	66,6,11,12	Shifon (tela).
	66,6,11,12	Cepillos de dientes.
Mobiliario y oficina	66,6,11,12	Peines.
	66,6,11,12	Aseguradores de cortina.
	Varios	Ropa rigida.
	12	Bisagras, cerraduras, cortineros.
	66	Sillas.
Marina	6,66	Rodillos de adresógrafo.
	6,12	Ruedas dentadas para maquinas de escribir.
	66	Hélices para pequeñas embarcaciones.
Medicina	Varios	Cornamusa para instrumental.
	Varios	Jeringas para inyecciones.
	6,6,6.10	Catéters para transfusión.
Minería	6	Recipientes para cuerpos fluidos.
	6	Transportador de cubetas.
	6	Cuñas para equipo residual de carbón.

Envasado	Varios 12	Películas y láminas para paquetes de alimentos. Vainas para embutidos.
Deportes y juguetes	11 66,6.10 Varios Varios 66 Varios	Cuerdas de las raquetas de tenis. Redes de pesca. Ataduras de equi. Carretes pesqueros. Sujetadores de cigarrillos y boquillas de pipas. Sillas de montar.
Textiles	6	Engranajes impulsores para máquinas de tejer.
Transportes	6,66 66,6	Cubrejuntas, bridas para líneas de ferrocarril. Varios componentes de naves aéreas.

2.6 POLICONDENSACION INTERFASIAL

En la policondensación interfacial, la reacción mejor conocida es la de un cloruro de ácido con un componente que contenga un hidrógeno activo en el grupo final, por ejemplo, una amina, fenol o tiol. Sin embargo la policondensación interfacial puede ser usada con muchos otros reactivos, entre los cuales tenemos, bis(triclorometil) ésteres, mezclas de anhídros de diésteres de ácido ortofosfórico y ácido dicarboxílico y epícloridrinas. El procedimiento general es el siguiente:

Los dos intermediarios de reacción son disueltos en un par de líquidos inmiscibles, uno de los cuales es preferiblemente agua. La fase agua contiene la diamina o diol y es usualmente una base inorgánica para activar cualquier diol y neutralizar los subproductos ácidos. La otra fase consiste de un cloruro de ácido y un líquido orgánico tal como el diclorometano, tolueno o hexano. La formación del polímero toma lugar en o cerca de la interfase líquido-líquido, cuando las dos soluciones están en contacto o son agitadas juntas.

2.6.1 POLICONDENSACION SIN AGITACION

Si las dos soluciones para una policondensación interfacial están juntas sin agitación y si el polímero es insoluble en el líquido orgánico, ciertos polímeros forman una delgada película en la interfase. Bajo las condiciones adecuadas, esta película es coherente y bastante fuerte. Este tiene un peso molecular alto y puede ser extraído del área de la interfase como se muestra en la fig. 2.4. Este experimento es llamado "nylon rope trick"

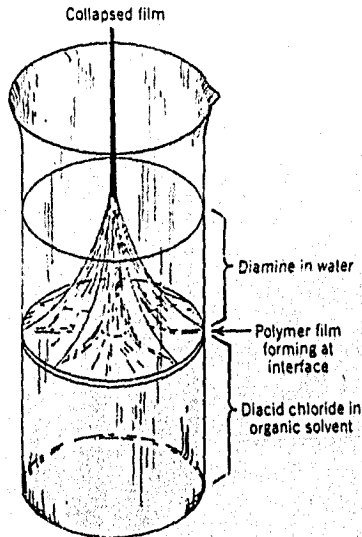


Fig. 2.4 Película de una poliamida formada y extraída de la interfase.

2.6.2 MECANISMO DE FORMACION DEL POLIMERO

Como se menciona antes, parece que muchos polímeros inmiscibles al agua se forman en la interfase o en la fase orgánica, cerca de la interface. La fase acuosa actúa como un embalse para un tipo de intermediarios y el ácido aceptor, y extrae cualquier subproducto ácido de la zona de polimerización.

En la preparación de poliamidas, la diamina tiene un apreciable potencial de partición en dirección de la fase orgánica. La primera diamina introducida en la fase orgánica encuentra una alta concentración de cloruro de ácido. La siguiente diamina encuentra una capa de oligómeros de cloruro de ácido terminales. La polimerización procede con un irreversible acoplamiento de oligómeros y una profunda penetración de la fase orgánica como difusión de oligómeros de la interfase.

En algunos puntos el polímero puede formar geles o precipitados y aunque el crecimiento de la cadena puede no cesar, la extensión de la cadena es presumiblemente mucho más lento. Como el crecimiento del polímero disminuye, y si los intermediarios permanecen sin reaccionar, el peso molecular bajo del polímero forma los dos dentro de los límites de la película y sobre el lado de la fase orgánica. Subproductos de cloruro de hidrógeno y sus sales de diamina se difunden hacia la interfase y la fase acuosa⁽²²⁾.

2.6.3 APLICACIONES

La policondensación interfacial ha sido usada para formar cápsulas que contienen enzimas y otros materiales para uso en riñones artificiales, también ha sido aplicada en la encapsulación de tintes, catalizadores e insecticidas.

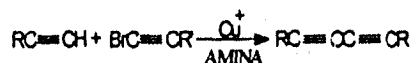
2.6.4 POLICONDENSACION CON AGITACION

La policondensación con agitación ofrece muchas versatilidades. Puede ser aplicada a polímeros que precipitan rápidamente o a aquellos que forman soluciones estables o metaestables. Las reacciones más lentas en los polímeros en solución pueden ser agitadas a

moderadas velocidades. Estos procesos son también aplicados a reacciones que requieren de varias horas a elevadas temperaturas.

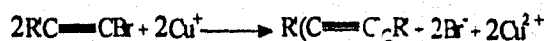
2.7 ACOPLAMIENTO DE ACETILENOS TERMINALES CON 1-BROMOACETILENOS: CADIOT-CHODKIEWICZ

Este método fue propuesto en 1957, y consiste en la condensación de acetilenos con 1-bromoacetilenos en la presencia de sales de cobre y una amina compatible*.



Varios di y poliacetilenos asimétricos pueden ser obtenidos fácilmente a temperatura ambiente con altos rendimientos.

En las condiciones de reacción no adecuadas, el 1-bromoacetileno puede sufrir un acoplamiento consigo mismo, correspondiente al de los acetilenos simétricos.



Esta reacción fue estudiada, y los rangos de reacción que se encuentran reportados en la literatura^(18,27) para este acoplamiento son los más adecuados.

2.7.1 CARACTERÍSTICAS EXPERIMENTALES

A una solución acuosa u orgánica de acetilenos terminales conteniendo un exceso (2 moles de alquil amina/1 mol de acetileno⁽²⁷⁾) de una amina compatible, generalmente etilamina, una cantidad catalítica de cloruro de cobre (1-2g) es añadida; entonces el 1-Bromoalquino es añadido lentamente mientras es agitado

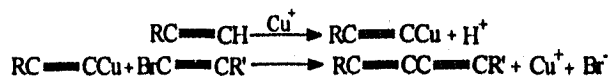
* W. Chodkiewicz and P. Cadot, *Compt. Rend.*, 241,1055(1955).
W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 2, 819(1957).

Es necesaria la adición de una pequeña cantidad de una sal de Hidroxilamina, con el fin de reducir cualquier ión cuproso que apareciera⁽¹²⁾.

2.7.2 FACTORES DE REACCION.

a. Sales cuprosas.

Se piensa que el acetiluro de cobre es el intermediario de reacción⁽²⁷⁾.



el ion cuproso regenerado en la condensación, puede ser empleado en cantidades catalíticas. Esta baja concentración de iones cuprosos evita el acoplamiento del bromoalquino consigo mismo.

b. Agentes básicos.

Esta reacción no ocurre en medio ácido. Una base es necesaria para neutralizar el ácido bromhídrico, resultado de la condensación.

Las aminas obstaculizan la reacción de acoplamiento consigo mismo, además de oxidar el medio de reacción. La eficiencia de aminas decrece como sigue:

primaria>secundaria>terciaria

Con aminas primarias, la eficiencia es máxima para C₂, C₃ y C₄. Generalmente la etilamina es usada en una proporción optima de 2.0 mol/mol de acetileno⁽²⁷⁾.

En ciertos casos, especialmente con un gran exceso de aminas, ocurren reacciones secundarias. La amina puede ser añadida al 1-bromoalquino y, amidinas y amidoximas pueden ser formadas.

c. Solvente

Una buena solubilidad de un acetileno terminal en el medio de reacción es necesario y una solubilidad mínima de los derivados cuprosos es también esencial. El agua constituye

un buen solvente de acetileno hidrofílicos: alcoholes (metanol, etanol) son frecuentemente empleados para arilacetileno, aminas terciarias (DMF, NMP, etc.) son buenos solventes de acetileno terminales y de derivados cuprosos⁽¹⁸⁾.

Con acetileno hidrofóbicos es preferible introducir la etilendiamina disuelta en solvente orgánico (solventes orgánicos son generalmente empleados para diluir el bromoacetileno). La reacción depende de la concentración y puede pararse completamente a altas diluciones. Como regla general, la dilución no debe exceder 10^{-1} mol/l.

d. Tiempo y temperatura

La reacción puede ser seguida por las mediciones de sus importantes efectos térmicos. La reacción es rápida y debe ser moderada para mantener el bromoacetileno en concentraciones bajas. Esta velocidad puede disminuir drásticamente de acuerdo a la temperatura y a un cierto límite de temperatura la reacción puede aparecer como inhibida. La temperatura de reacción generalmente es de $30-35^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁷⁾.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados para esta síntesis, son de marca Aldrich. Previo a su uso se les dio un tratamiento de purificación para eliminar impurezas que pudieran verse reflejadas en la obtención de los productos deseados.

El cloruro de metileno se seco con CaH_2 y fue destilado ($T_e=36^\circ\text{C}$).

Las dianúnas usadas $\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n=4,6,12$ fueron destiladas a vacío y almacenadas bajo nitrógeno.

4-Bromo-3-butin-1-ol fue preparado por la reacción de 3-butin-1-ol con hipobromito de sodio, de acuerdo a la literatura⁽²¹⁾.

El avance de las reacciones y la pureza de los productos se siguió por cromatografía en capa fina en cromatoplasas de silicagel 60 F254 Merck de 0.2 mm. de espesor, se utilizaron como reveladores, lámparas de ultravioleta UVL-21 de 366 nm. y una solución de permanganato de potasio en ácido sulfúrico diluido con calentamiento posterior.

3.1 SINTESIS DEL MONOMERO

Para lograr la síntesis del monómero y la preparación de los polímeros, fue necesaria la intervención de diferentes compuestos tales como:

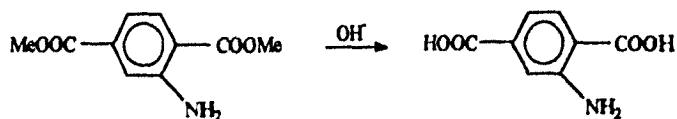
Dimetilamino tereftalato
Acido aminotereftálico
Acido hidroxitereftálico
Dimetil hidroxitereftalato
Propargiloxidimetil tereftalato
Acido propargiloxitereftálico
Cloruro de Propargiloxitereftalcilo

Los polímeros preparados fueron los siguientes:

Poli{tetrametilen(propargiloxi)tereftalamida}
Poli{hexametilen(propargiloxi)tereftalamida}
Poli{dodecametilen(propargiloxi)tereftalamida}
Poli{tetrametilen[(7-hidroxi) hepta-2,4-diinil]tereftalamida}
Poli{hexametilen[(7-hidroxi) hepta-2,4-diinil]tereftalamida}
Poli{hexametilen[(7-hidroxi) hepta-2,4-diinil]tereftalamida}

A continuación se describirá como fueron preparados todos y cada uno de los compuestos antes mencionados, además de ser ilustrados con su respectiva reacción.

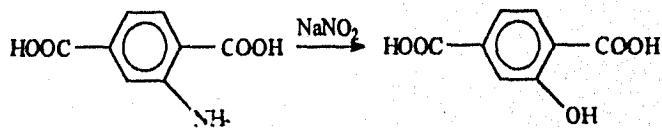
3.1.1 PREPARACION DEL ACIDO AMINOTEREFTALICO, AAT



El ácido aminotereftálico, AAT, fue preparado por la hidrólisis del compuesto dimetilamino tereftalato, DAT de la siguiente forma:

En un matraz bola de 250 ml. se colocaron 34g. (1 mol) de DAT disueltos en MeOH (500 ml.) con 18.22g (2 mol) KOH previamente disueltos en H₂O, con agitación magnética, a una temperatura de 80°C. Finalizada la reacción se procedió a filtrar el ácido, lavarlo con agua y secarlo a vacío. T_f=322 °C (Lit. T_f=324°C⁽²⁹⁾).

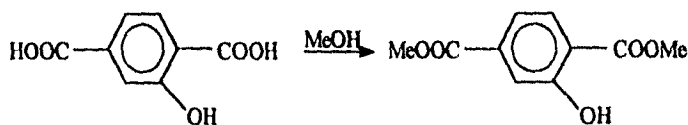
3.1.2 PREPARACION DEL ACIDO HIDROXITEREFTALICO, AHT



El ácido hidroxitereftálico, AHT, fue preparado por la descomposición térmica del sulfato de sal de diazonio de ácido aminotereftálico en solución de H₂O-H₂SO₄. El procedimiento fue el siguiente:

En un vaso de precipitado de 250 ml. se disolvieron 13.25g. (2 mol) de NaOH en 100 ml. de agua y posteriormente se agregaron 30g. (1 mol) de AAT y 11.43g. (1 mol) de NaNO₂. Esta mezcla se enfrió hasta 0°C antes de ser vertida en 400 ml. de una solución de H₂SO₄(conc)-H₂O, (1:1), — contenida en un vaso de precipitado de 1 litro—, que también había sido enfriada previamente hasta los 0°C; finalizado lo anterior se procedió a dejar la mezcla con agitación magnética a 0°C por 30 min. Posteriormente esta mezcla se vertió poco a poco en 400 ml. de otra solución de H₂SO₄(conc)-H₂O (15% de concentración y contenida en un matraz erlenmeyer de 2 litros) la cual se había calentado previamente hasta ebullición y se hallaba con agitación magnética. Finalizado esto, se procedió a enfriar y filtrar el producto. T>300°C (Lit. T_f>300°C⁽³⁰⁾)

3.1.3 PREPARACION DEL DIMETILHIDROXITEREFTALATO, DHT

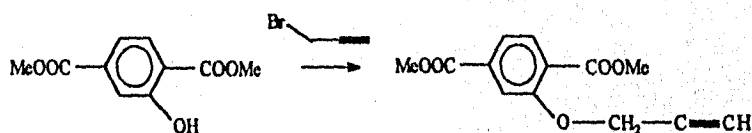


Dimetilhidroxitereftalato, DHT, fue preparado por la esterificación de ácido hidroxitereftálico en metanol y en presencia de H_2SO_4 como sigue:

17g. (1 mol) de AHT contenidos en un matraz bola con 250 ml. de metanol y 70 ml. de H_2SO_4 se pusieron a reflujo con trampa de humedad y agitación magnética a $55^\circ C$.

Finalizada la reacción, la mezcla se enfría y se filtra el producto, éste se lava con agua hasta un pH aproximadamente de 6 y se seca. $T_f=94^\circ C$ (Lit. $T_f=94^\circ C^{(30)}$).

3.1.4 PREPARACION DEL PROPARGILOXIDIMETILTEREFTALATO, PDT



23.85g. (.1 mol) de DHT, reaccionaron con 40.54g. (.3 mol) de bromuro de propargilo (solución al 80% en tolueno) en N-metilpirrolidona (NMP), en presencia de 47g. (.3 mol) de K_2CO_3 (anhidro), a reflujo con trampa de humedad, agitación magnética y a una temperatura de $80^\circ C$, aproximadamente durante 12 horas.

Finalizada la reacción se continuo vertiendo la mezcla de reacción en agua, el sólido precipitado se filtro y se recristalizó en hexano.

El rendimiento fue de 88 % (21.82g.). $T_f=64-66^\circ C$. Se hicieron pruebas de espectroscopia de infrarrojo, dando los siguientes resultados, IR(cm^{-1}), 3290 ($\equiv C-H$), 3102 (C-H arom), 2956 (C-H alif), 2122 (C \equiv CH), 1745, 1720 (C=O éster).

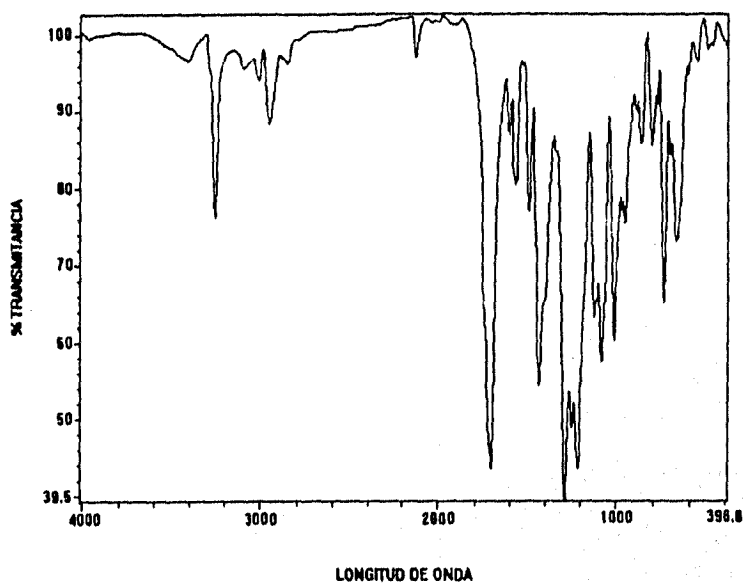
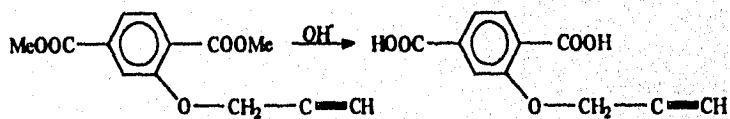


Fig. 3.1 Espectro infrarrojo del PDT.

3.1.5 PREPARACION DEL ACIDO PROPARGILOXITEREFTALICO, APT



El APT se obtuvo por la hidrólisis del PDT por medio del siguiente tratamiento: 17.75g. (.15 mol) de PDT con 12.02g. (0.45 mol) de KOH fueron disueltos en 500 ml. de una solución de MeOH-H₂O (1:1) — contenida en un matraz bola de 1 litro — se pusieron a reflujo con agitación magnética por 24 horas, a 60°C. La mezcla de reacción fue vertida en agua y acidificada con HCl diluido; el APT precipitado fue filtrado, lavado con agua y secado a vacío.

El rendimiento fue de 96% (15.2g). $T_f=215-217^\circ\text{C}$. Se realizaron pruebas de IR (cm^{-1}) obteniéndose los siguientes resultados: 3256 ($=\text{C}-\text{H}$), 3070 ($\text{C}-\text{H}$ arom), 2959 ($\text{C}-\text{H}$ alif), 2660 ($-\text{OH}$ ac. carbox), 2120 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 1693 ($\text{C}=\text{O}$ ac. carbox).

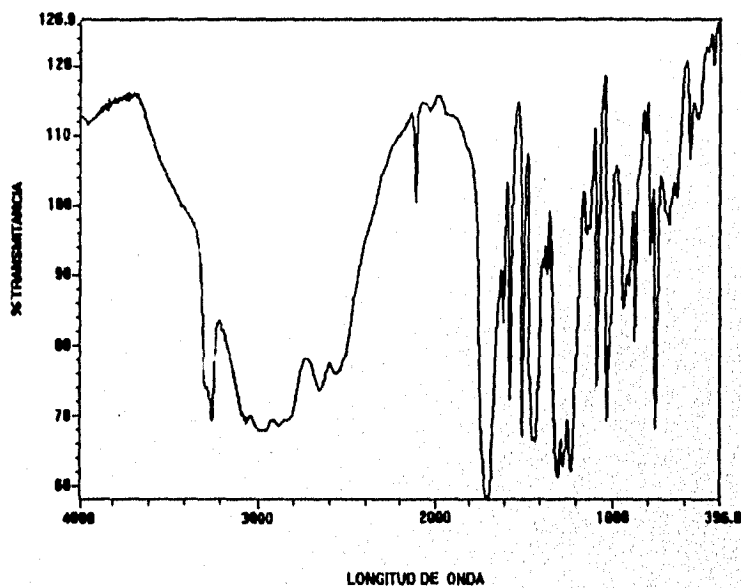
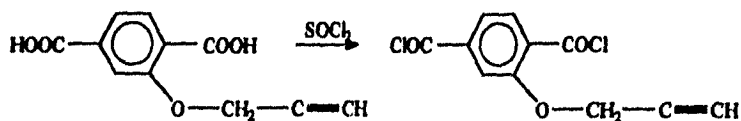


Fig. 3.2 Espectro infrarrojo del APT.

**3.1.6 PREPARACION DEL
CLORURO DE PROPARGILOXITEREFTALOILO, CPT**



Se reflujearon (con trampa de humedad y agitación magnética) a 40°C , 14.5g (.13 mol) del ácido APT con 250 ml. de cloruro de metileno y 30 ml. de SOCl_2 en un matraz de 500 ml. hasta que finalizó la reacción (aproximadamente 24 horas). El solvente fue removido por vacío y el residuo cristalizado con hexano.

El rendimiento fue de 73% (12.49g). $T_f=58-59^\circ\text{C}$. Se hicieron pruebas de espectroscopía infrarroja, obteniéndose los siguientes resultados:

IR(cm^{-1}) 3277 ($\equiv\text{C-H}$), 3054 (C-H arom), 2956 (C-H alif), 2122 (C \equiv CH), 1939, 1750 (C=O cloruro de ácido).

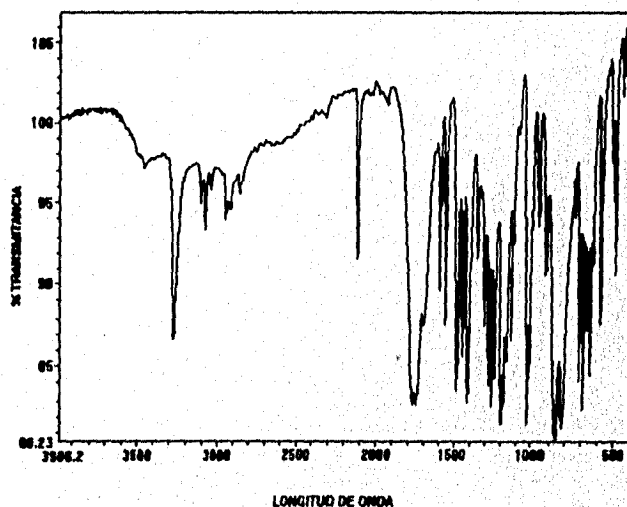


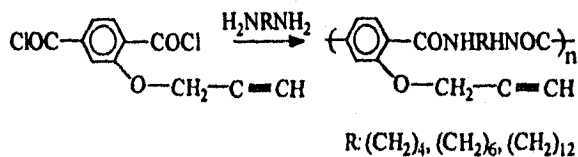
Fig. 3.3 Espectro infrarrojo del CPT.

3.1.7 PREPARACION DE LOS POLIMEROS

POLI(TETRAMETILEN(PROPARGILOXI)TEREFTALAMIDA), PA1

POLI(HEXAMETILEN(PROPARGILOXI)TEREFTALAMIDA), PA2

POLI(DODECAMETILEN(PROPARGILOXI)TEREFTALAMIDA), PA3



Los polimeros PA1, PA2 y PA3 fueron preparados por policondensación interfacial de cloruro de ácido CPT y tetrametilen, hexametilen o dodecametilen diamina respectivamente, de la siguiente manera:

En un vaso de precipitado de 250 ml. se disolvieron 4g. (0.03 mol) del cloruro de ácido (CPT), en 100 ml. de cloruro de metileno. La solución respectiva (contenida en otro vaso) de la diamina, la cual contiene 2.73g., 3.61g., 6.22g., (0.06 mol) para la tetrametilen, hexametilen y dodecametilen diamina respectivamente, con 4.29g. (0.06 mol) de K₂CO₃ disueltos en 70 ml. de agua destilada, fue puesta encima de la primera solución (del cloruro de ácido). La película formada en la interface fue cuidadosamente removida. Los polimeros fueron lavados con agua, acetona y secados a vacío.

Se hicieron pruebas de espectroscopia de infrarrojo (cm⁻¹) (ver fig. 3.4) obteniéndose los siguientes resultados:

	PA1	PA2	PA3
N-H amida	3397	3402	3404
≡C-H	3290	3296	3308
=C-H arom.	3082	3080	3077
C-H alif.	2938-2870	2934-2859	2926-2853
-C≡C-H	2122	2122	2122
C=O amida	1635	1635	1634
N-H amida sec.(def)	1541	1541	1539

De los estudios de RMN-¹H (ver fig. 3.5) se obtuvieron los siguientes resultados:

PA1:

1.59-1.61(m, 4H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2$), 2.50(t, 1H, =C-H), 3.31-3.39(m, 4H, $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$), 4.97(d, 2H, -O- $\text{CH}_2\text{-C=H}$), 7.50-7.71(m, 3H, arom.), 8.22(t, 1H, -NHCO), 8.63(t, 1H, -NHCO).

PA2:

1.36-1.53(m, 8H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2$), 2.49(t, 1H, =C-H), 3.25-3.39(m, 4H, $\text{CH}_2\text{-NHCO}$), 4.97(d, 2H, -O- $\text{CH}_2\text{-C=H}$), 7.49-7.70(m, 3H, arom.), 8.17(t, 1H, -NHCO), 8.55(t, 1H, -NHCO).

PA3:

1.21-1.50(m, 20H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_{10}\text{-CH}_2$), 2.49(t, 1H, =C-H), 3.45-3.23(m, 4H, $\text{CH}_2\text{-NHCO}$), 4.96(d, 2H, -O- $\text{CH}_2\text{-C=H}$), 7.49-7.71(m, 3H, arom.), 8.15(t, 1H, -NHCO), 8.55(t, 1H, -NHCO).

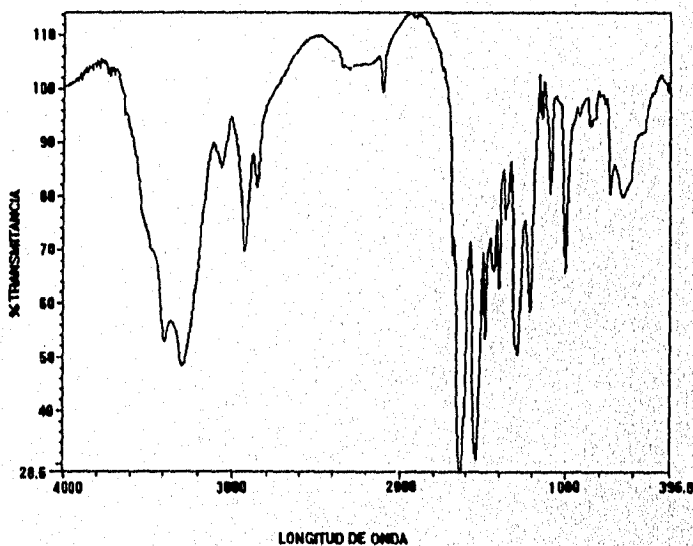


Fig 3.4a Espectro de IR del polímero PA1.

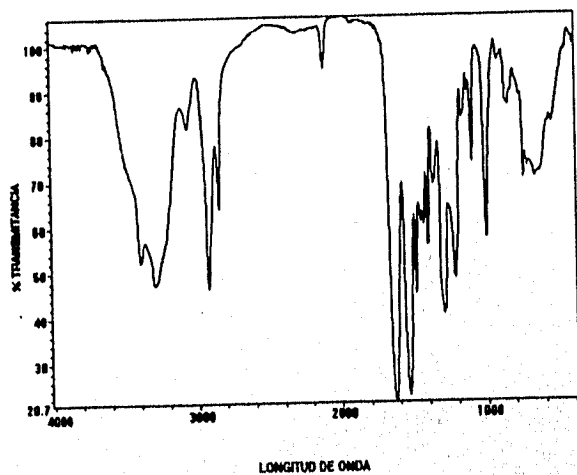


Fig. 3.4b Espectro de IR del polímero PA2.

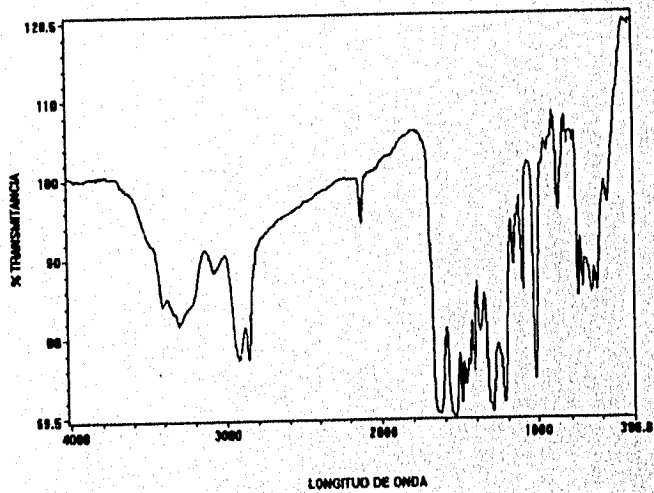
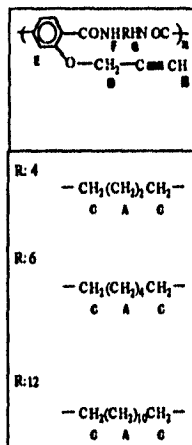


Fig. 3.4c Espectro de IR del polímero PA3.



Véase las intensidades de campo magnético en las figs. 3.5

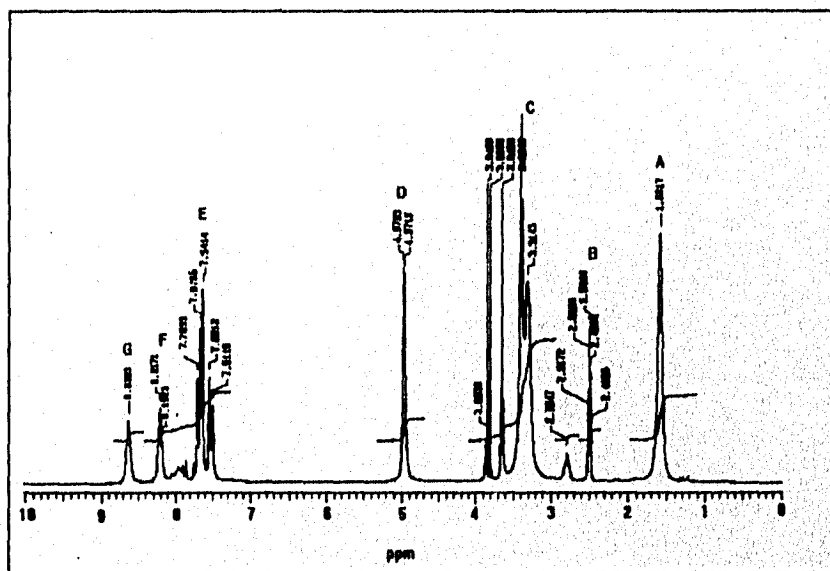


Fig. 3.5a Espectro de RMN-¹H del polímero PA1

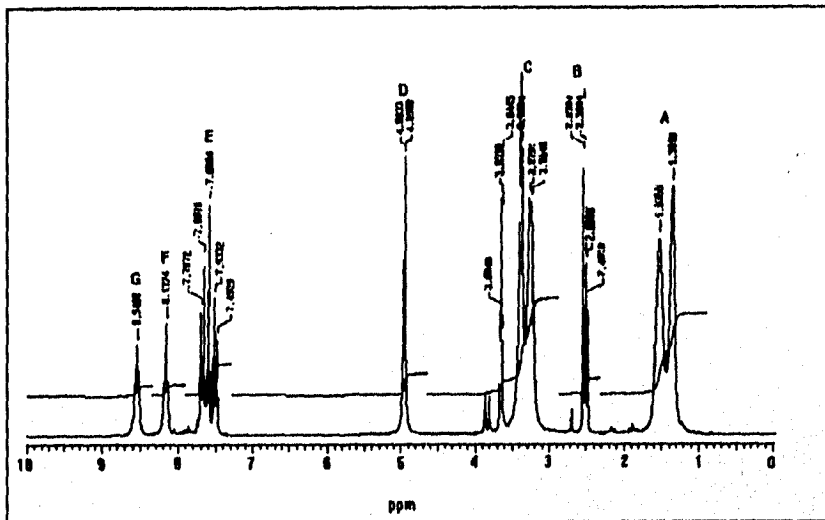


Fig. 3.5b Espectro de RMN-¹H del polímero PA2

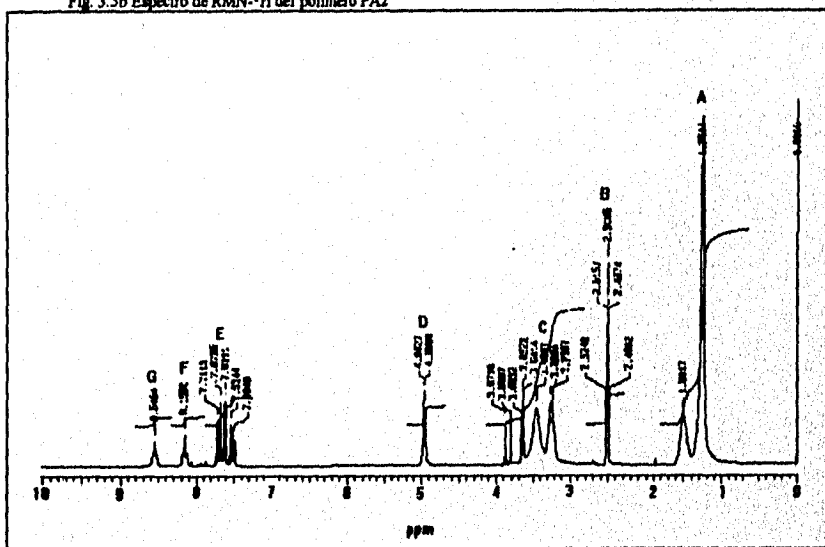
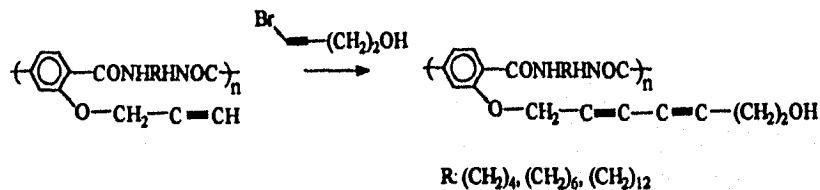


Fig. 3.5c Espectro de RMN-¹H del polímero PA3

3.1.8 PREPARACION DE LOS POLÍMEROS
POLI(TETRAMETILEN(7-HIDROXI) HEPTA-2,4-
-DIINILTEREFTALAMIDA), PADA1
POLI(HEXAMETILEN(7-HIDROXI) HEPTA-2,4-
-DIINILTEREFTALAMIDA), PADA2
POLI(DODECAMETILEN(7-HIDROXI) HEPTA-2,4-
-DIINILTEREFTALAMIDA), PADA3



Estos fueron preparados por la reacción de Chodkiewicz Cadiott de los polímeros PA1, PA2 y PA3 con 4-bromo-3-butin-1-ol como sigue:

1.5-2.0g. del polímero PA1 fueron disueltos en 30 ml. de NMP en un matraz de bola de 100 ml., se añadieron a esta solución 0.05g. de CuCl, 0.2g. NH₂OHHCl, 5 ml. BuNH₂, 5 ml. H₂O, y un exceso equivalente a cinco veces la cantidad necesaria de 4-bromo-3-butin-1-ol. El polímero obtenido aquí fue el PADA1.

El acoplamiento de los polímeros PADA2 y PADA3 se hizo de la misma manera, a partir de los polímeros PA2 y PA3 respectivamente.

Se hicieron pruebas de espectroscopía de infrarrojo (cm⁻¹) (ver fig. 3.6) obteniéndose los siguientes resultados:

	PADA1	PADA2	PADA3
N-H amida	3328	3325	3312
O-H			
=C-H arom.	3082	3082	3082
C-H alif.	2934-2860	2942-2874	2928-2855
-C=C-C=C-	2259	2260	2260
C=O amida	1635	1650	1637

N-H sec. (def)	amida	1545	1545	1545
-------------------	-------	------	------	------

De los estudios de RMN-¹H (véase fig. 3.7) se obtuvieron los siguientes resultados:

PADA1:

1.59-1.61(m, 4H, -CH₂-(CH₂)₂-CH₂), 2.42-2.50(m, 2H, -CH₂-C=), 3.33-3.50(m, 6H, -CH₂-N, -CH₂OH), 4.95(s, 1H, -OH), 5.09(s, 2H, Ar-O-CH₂-C=), 7.55-7.70(m, 3H, arom), 8.21(t, 1H, -NHCO), 8.59(t, 1H, -NHCO).

PADA2:

1.37-1.54(m, 8H, -CH₂-(CH₂)₄-CH₂), 2.42-2.50(m, 2H, -CH₂-C=), 3.27-3.50(m, 6H, -CH₂-N, -CH₂-OH), 4.94(t, 1H, -OH), 5.08(s, 2H, Ar-O-CH₂-C=), 7.55-7.70(m, 3H, arom), 8.21(s, 1H, -NHCO), 8.59(s, 1H, -NHCO).

PADA3:

1.20-1.60(m, 20H, -CH₂-(CH₂)₁₀-CH₂), 2.50-2.42(m, 2H, -CH₂-C=), 3.27-3.50(m, 6H, -CH₂-N, -CH₂-OH), 4.95(t, 1H, -OH), 5.08(s, 2H, Ar-O-CH₂-C=), 7.55-7.70(m, 3H, arom), 8.14(t, 1H, -NHCO), 8.52(t, 1H, -NHCO).

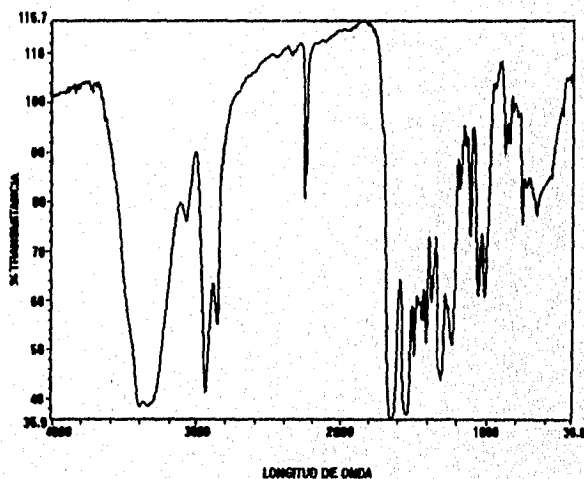


Fig. 3.6a Espectro de IR del polímero PADA1

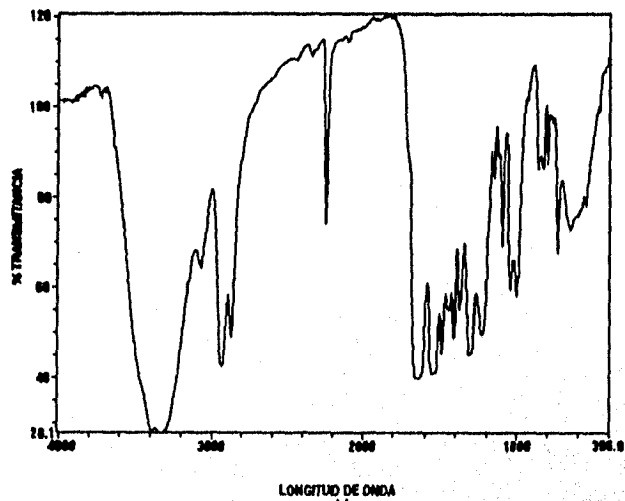


Fig. 3.6b Espectro de IR del polímero PADA2

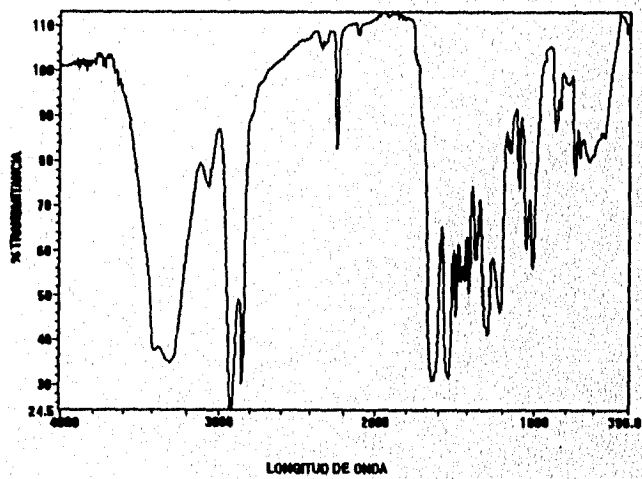
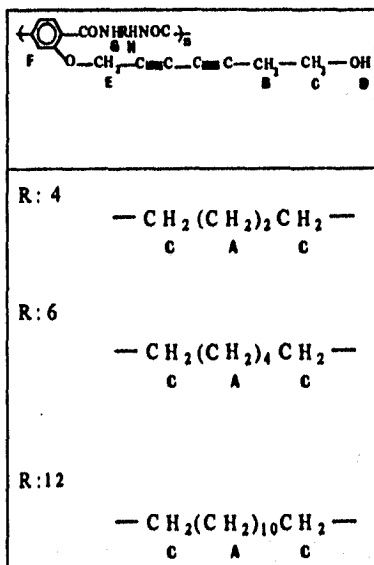


Fig. 3.6c Espectro de IR del polímero PADA3



Véase las intensidades de campo magnético en las figs. 3.7

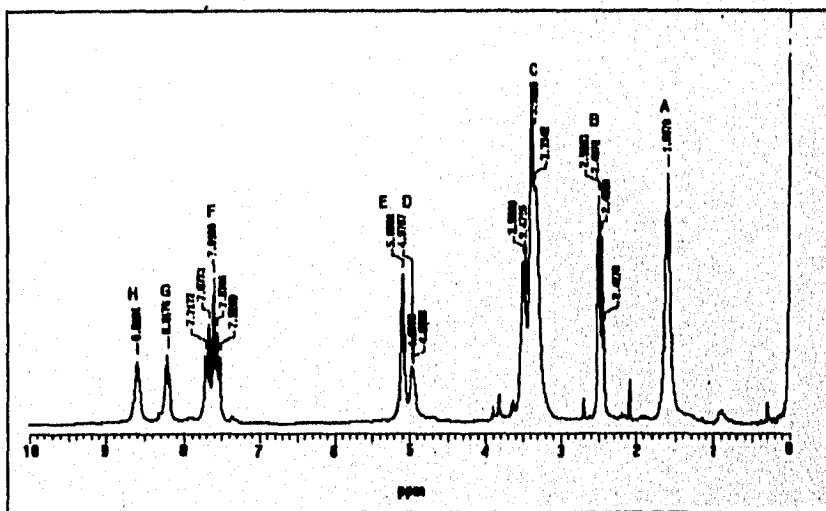


Fig. 3.7a Espectro de RMN-¹H del polimero PADA1.

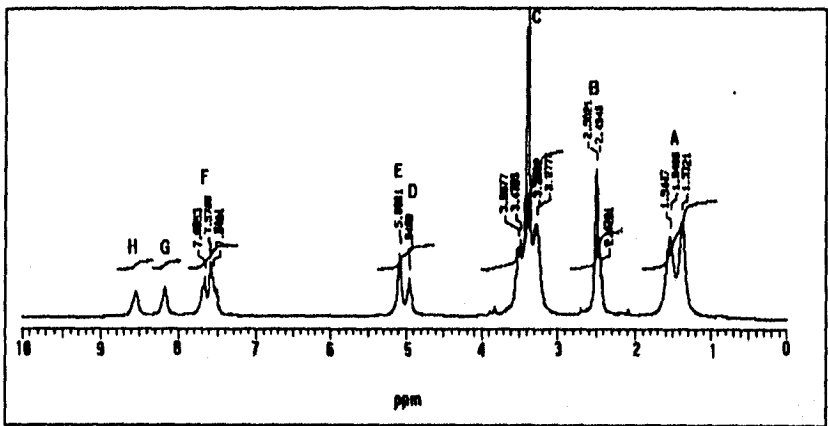


Fig. 3.7b Espectro de RMN-¹H del polímero PADA2.

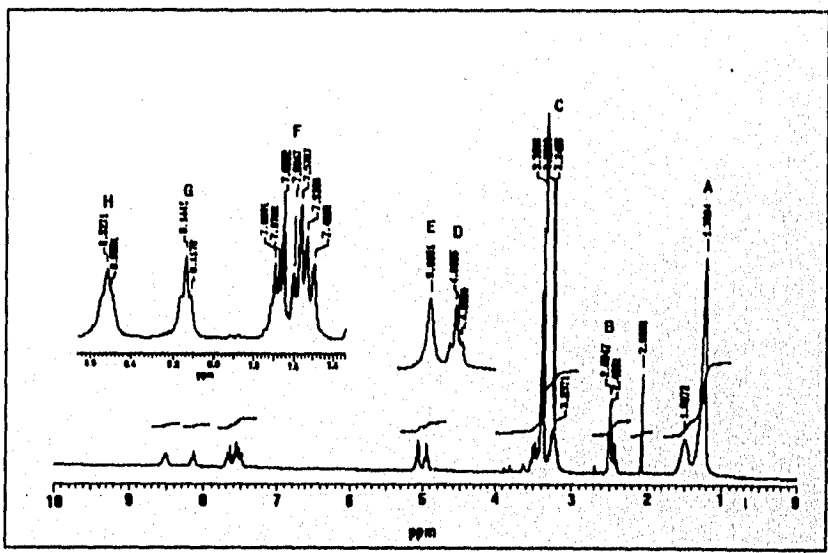


Fig. 3.7c Espectro de RMN-¹H del polímero PADA3.

CAPITULO IV

MEDIDAS Y PREPARACION DE MUESTRAS

La viscosidad inherente fue medida a 25°C, a una concentración de 0.5% en NMP.

Los análisis de DSC y TGA fueron hechos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo nitrógeno, con un analizador térmico DuPont 2100.

Los espectros de FTIR fueron tomados en películas usando un espectrómetro Nicolet 510p; y los de RMN-¹H y RMN-¹³C usando un espectrómetro Varian a 300 MHz y 75.5 MHz, respectivamente, en DMSO-d₆ con TMS como estándar interno.

El peso molecular se determinó por GPC con NMP como disolvente a una temperatura de 35°C y un flujo de 1 ml/min, la calibración se realizó con estandar de poliestireno.

Para la difracción de rayos-X se uso un difractómetro Siemens con irradiación Cu-K_α de 1.540 Å.

El entrecruzamiento de los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 se realizó a 180°C bajo nitrógeno.

CAPITULO V

RESULTADOS Y ANALISIS

La polimerización interfacial del cloruro de ácido CPT con tetrametilendiamina, hexametildiamina y dodecametilendiamina dio los polímeros precursores PA1, PA2 y PA3. Estos polímeros fueron solubles en solventes amida y dieron películas fuertes y ligeramente transparentes, las cuales fueron preparadas por vaciado.

Las viscosidades inherentes de PA1, PA2 y PA3 fueron 0.61, 0.91 y 0.93 dl/g respectivamente, las cuales corresponden a un peso molecular de 34000, 71000 y 73000 (M_w ;

$\frac{M_w}{M_n} = 1.7$), los cuales fueron obtenidos por GPC.

De acuerdo con la difracción de rayos X las películas de estos polímeros fueron altamente amorfas, con grado de cristalinidad de 8% para el polímero PA1, 9% para el PA2 y 6% para el PA3.

En las figs. 5.3 se pueden apreciar las curvas de DSC para los polímeros PA1 PA2 y PA3 en las cuales la temperatura de transición vítrea pueden verse a 175 aproximadamente, 161 y 130°C respectivamente.

Todas las curvas de DSC exponen una exoterma con un máximo en la región de 241-246°C correspondiente a la reticulación térmica de los grupos acetilénicos.

En las curvas de TGA se observa una pérdida del 5% a los 320, 350 y 370 °C para los polímeros PA1, PA2 y PA3, respectivamente.

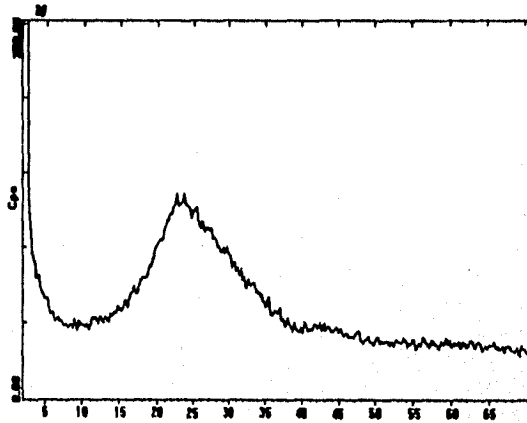


Fig 5.1a Espectros de rayos X del polímero PA1.

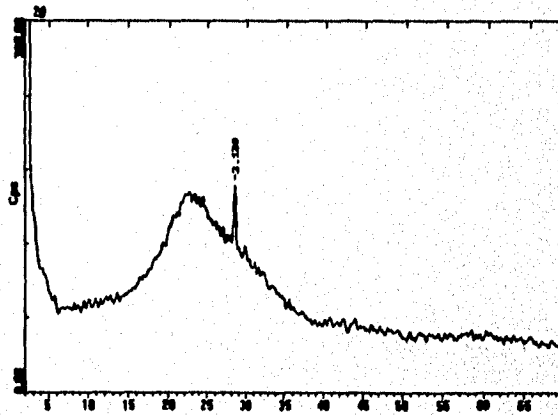


Fig 5.1b Espectros de rayos X del polímero PA2.

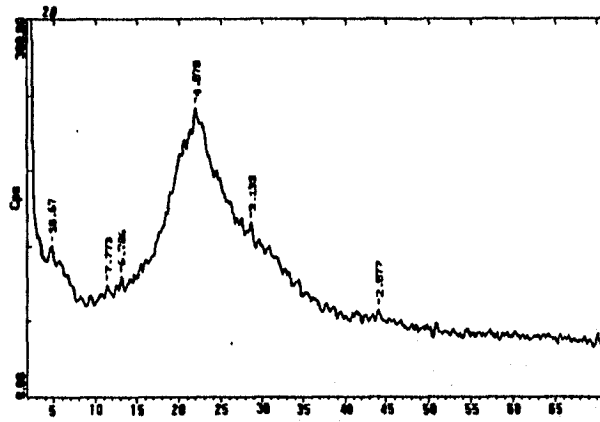


Fig 5.1c Espectros de rayos X del polímero PA3.

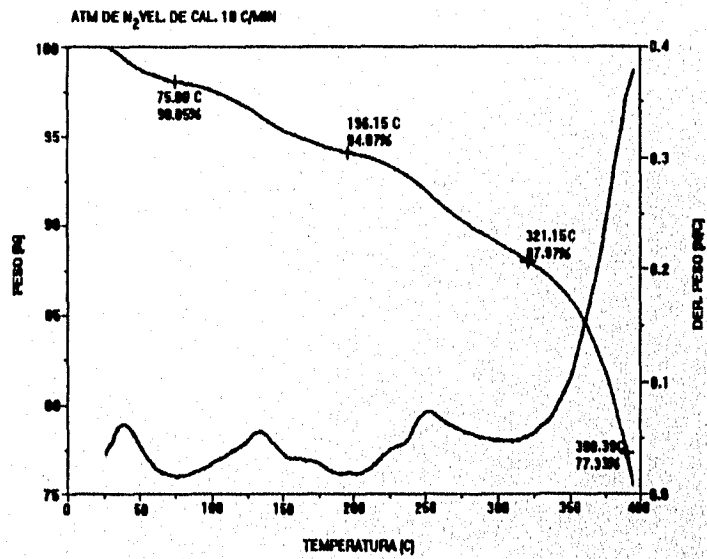


Fig. 5.2a TGA del polímero PA1.

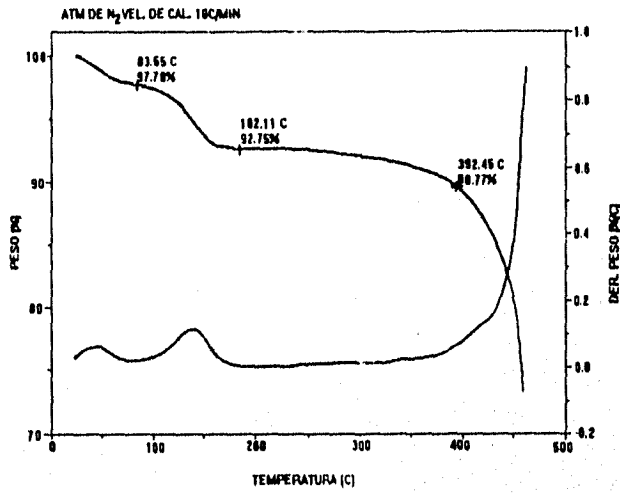


Fig. 5.2b TGA del polímero PA2.

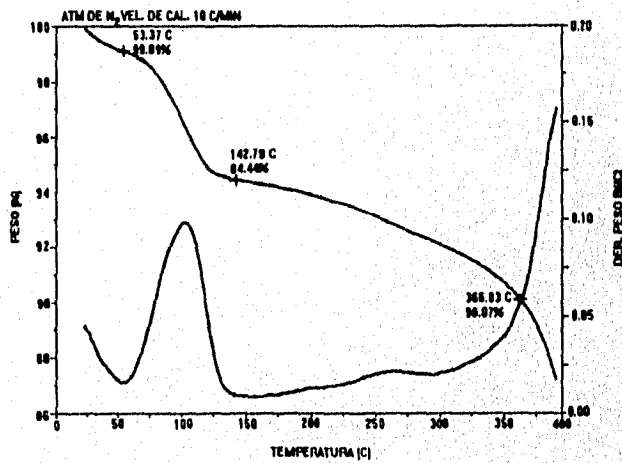


Fig. 5.2c TGA del polímero PA3.

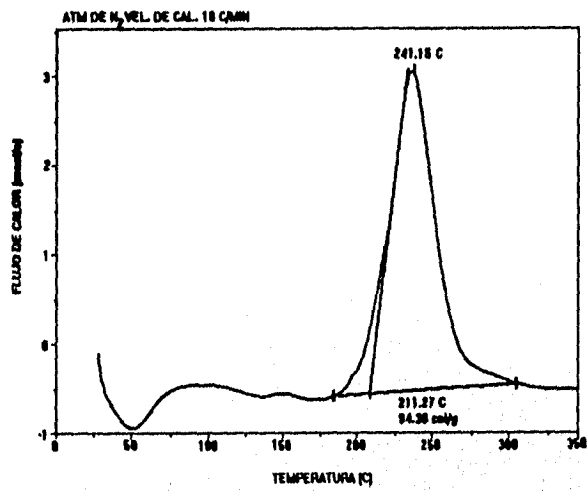


Fig. 5.3a DSC del polímero PA1.

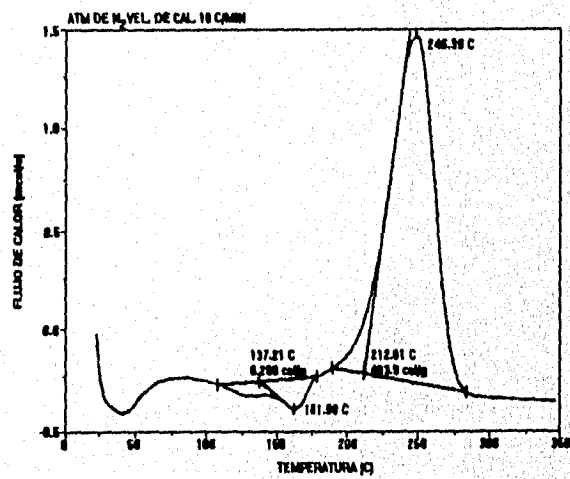


Fig. 5.3b DSC del polímero PA2.

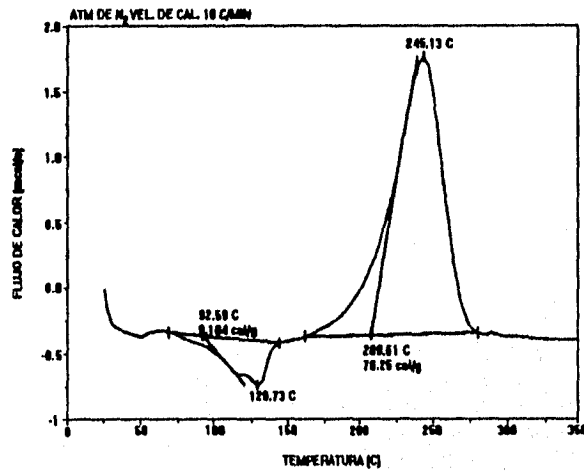


Fig. 5.3c DSC del polímero PA3.

La reacción de los polímeros PA1, PA2 y PA3 con 4-bromo-3-butin-1-ol, dio los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 los cuales contienen el grupo diacetilénico.

Estos polímeros también fueron solubles en solventes amido como los polímeros PA1, PA2 y PA3 y además, también dieron películas fuertes, transparentes y flexibles por el método "casting".

Las viscosidades inherentes de los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 fueron de 0,64, 0,99 y 0,94 dl/g, lo que muestra poca degradación mientras la reacción tuvo lugar.

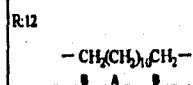
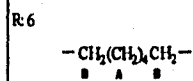
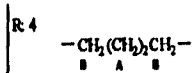
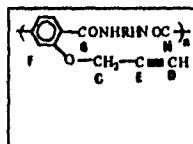
En la fig. 3.4 se muestran los espectros de IR de los polímeros PA1, PA2 y PA3, en los cuales se puede apreciar que cuando la reacción se lleva a cabo, la banda de absorción de C≡CH a

2122 cm^{-1} de los polímeros PA1, PA2 y PA3 (fig. 3.6) casi desaparece completamente en los espectros de los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 respectivamente, apareciendo una nueva banda a 2260 cm^{-1} asociada con la elongación asimétrica del grupo DA.

Los cambios en los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de los polímeros PA1, PA2 y PA3 después del acoplamiento (PADA1, PADA2 y PADA3), se pueden apreciar en las figs. 3.5-7 para los polímeros PA y PADA respectivamente.

Un doblete a 4.97 ppm. correspondiente a los protones metilen del grupo propargiloxi del polímero PA se transforma un singlete debido a que desaparece el protón acetilénico terminal en los polímeros PADA. Una nueva señal del protón del grupo hidroxí aparece en el espectro de los polímeros PADA a 4.95 ppm. aproximadamente. La desaparición de la señal del protón del acetileno terminal a 2.5 ppm. en los polímeros PA no se puede apreciar ya que los protones metilen de los polímeros PADA ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) absorben en la misma región.

En los espectros de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (figs. 5.4-5) las señales del acetileno terminal (polímeros PA) a 78.9 y 78.6 ppm. desaparecen completamente y cuatro nuevas señales correspondientes a los carbonos del grupo DA (polímeros PADA) pueden ser detectadas a 82.3, 71.9, 70.9 y 64.5 ppm. aproximadamente, además otras dos señales aparecen en los polímeros PADA a 59.0 y 23.0 ppm., correspondientes a dos diferentes carbonos de $\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.



Véase intensidades de campo magnético en las figs. 5.4

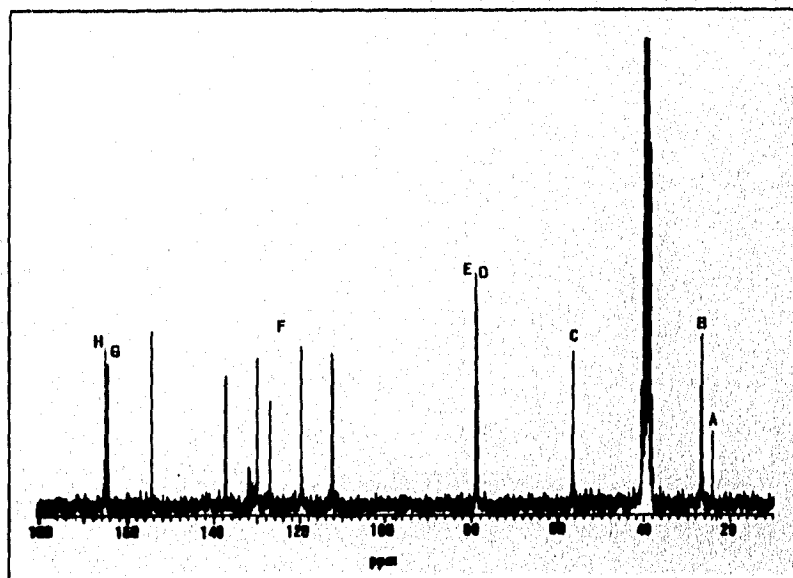


Fig. 5.4a. Espectros RMN- ^{13}C del polímero PAI.

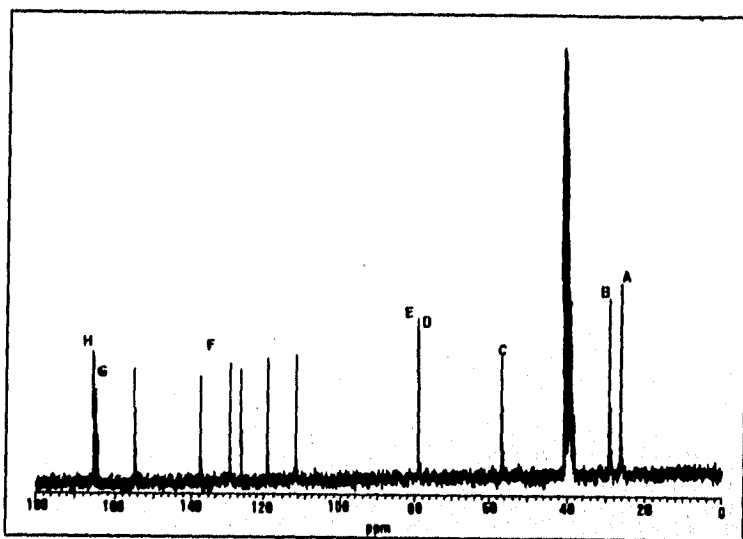


Fig. 5.4b. Espectros RMN-¹³C del polímero PA2.

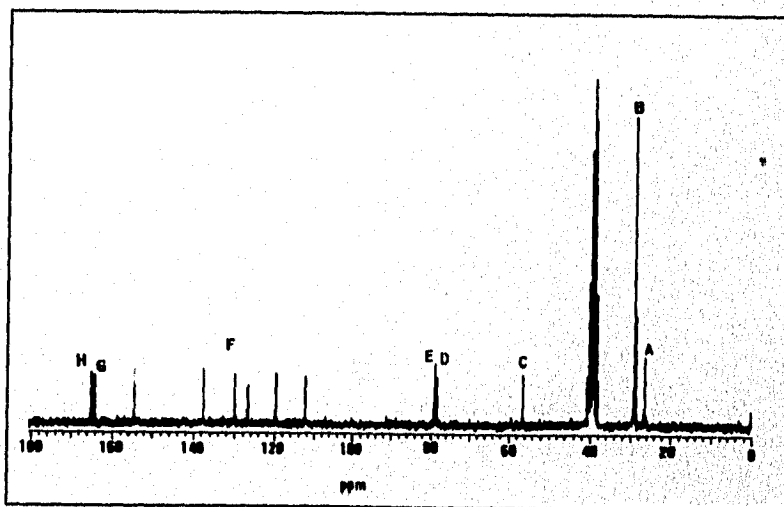
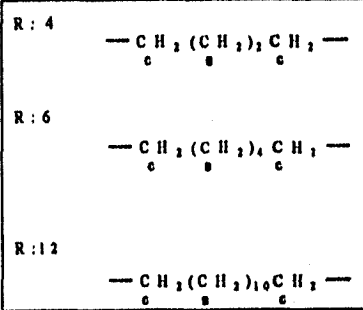
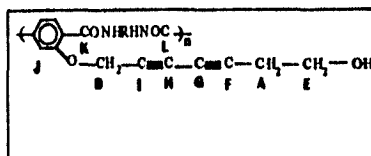


Fig. 5.4c. Espectros RMN-¹³C del polímero PA3.



Véase intensidades de campo magnético en las figs. 5.5

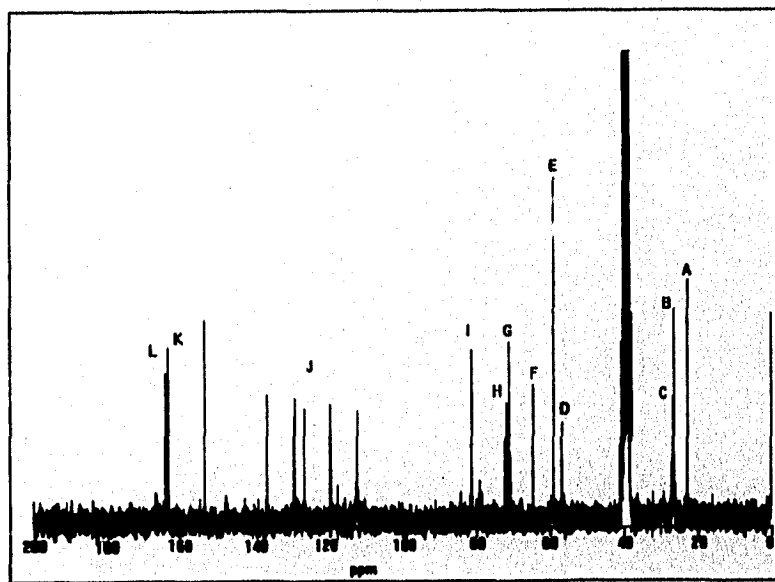


Fig. 5.5a Espectros RMN-¹³C del polímero PDAI.

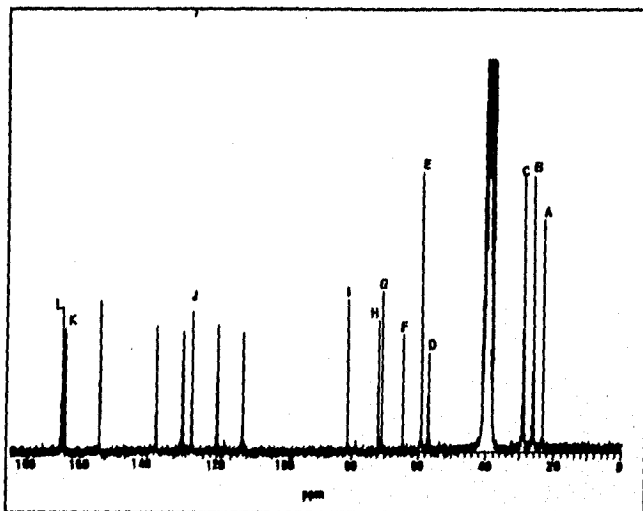


Fig. 5.5b Espectros RMN- ^{13}C del polímero PADA2.

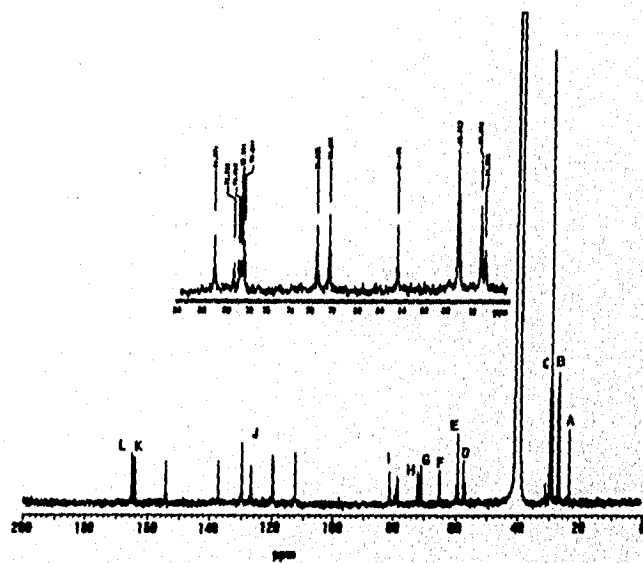


Fig. 5.5c Espectros RMN- ^{13}C del polímero PADA3.

La conversión de grupos diacetilénicos fue calculada por los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 utilizando la absorción a 2122 cm^{-1} dentro del espectro de IR de estos, y de los polímeros PA1, PA2 y PA3 correspondiente a la elongación del triple enlace terminal (véase apéndice A). La deformación de N-H de amida secundaria a 1543 cm^{-1} fue escogida como estándar interno, asumiendo que no hay un cambio apreciable en la intensidad de esta banda cuando pasa de los polímeros PA a los PADA (véase la fig. 5.6). Se halló que la conversión de grupos acetilénicos fue de 96.5% para el polímero PADA1, 92.5% para el PADA2 y 87.5% para el PADA3.

El polímero PADA1 que contiene el espaciador más corto (tetrametilen) mostró la mayor conversión, mientras que el polímero PADA3 que contiene el espaciador más largo (dodecametilen) mostró la conversión más baja de los grupos DA.

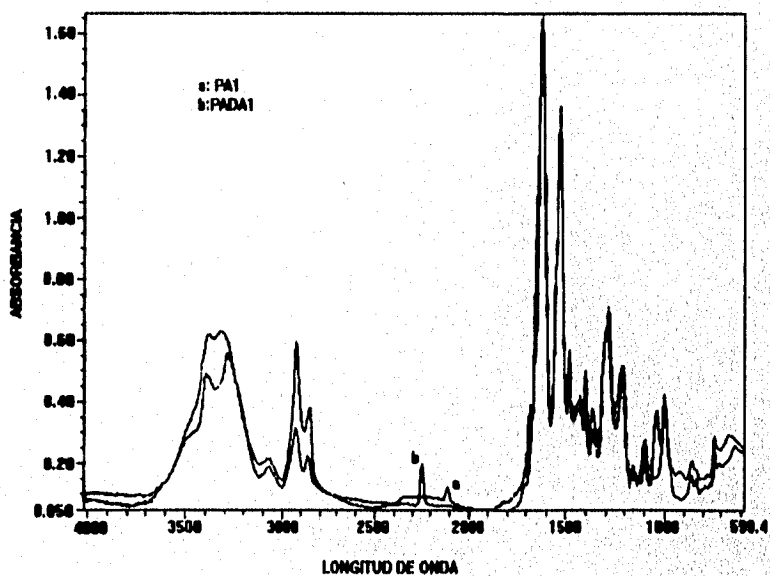


Fig. 5.6a. Espectros de absorción del polímero PA1 y PADA1.

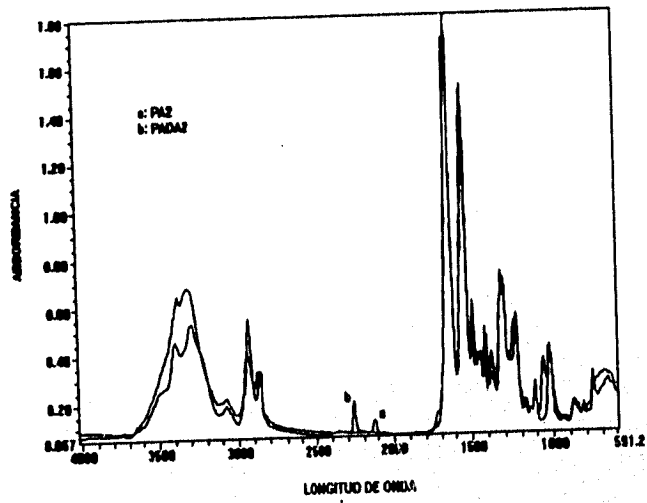


Fig. 5.6b. Espectros de absorción del polímero PA2 y PADA2.

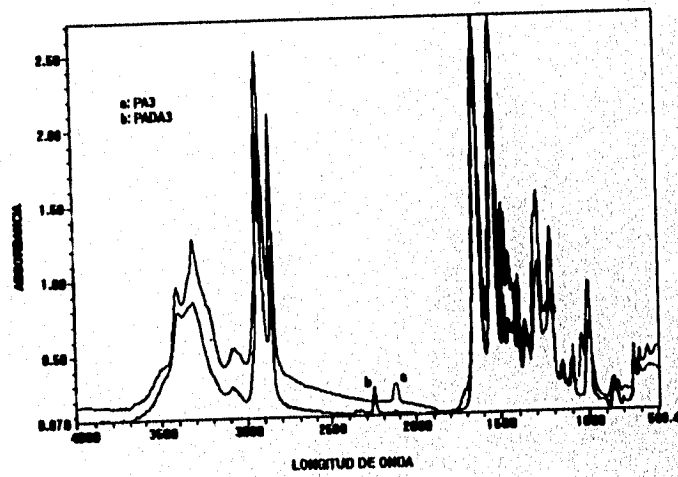


Fig. 5.6c. Espectros de absorción del polímero PA3 y PADA3.

De acuerdo con las difracciones de rayos X, los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 (fig. 5.7) fueron altamente amorfos con grados de cristalinidad de 6, 7 y 6% respectivamente, los cuales son similares a los de los polímeros precursores PA1, PA2 y PA3.

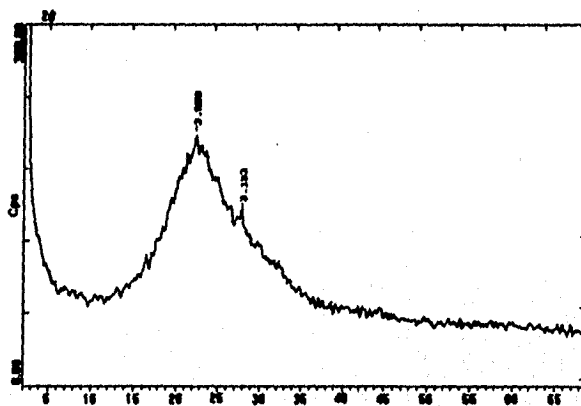


Fig. 5.7a Espectros de difracción de rayos-X del polímero PADA1.

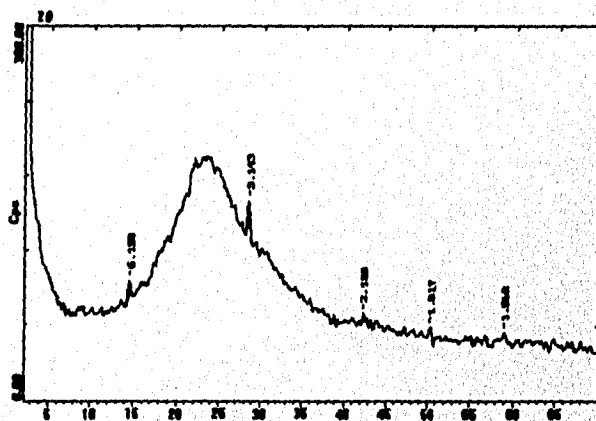


Fig. 5.7b Espectros de difracción de rayos-X del polímero PADA2.

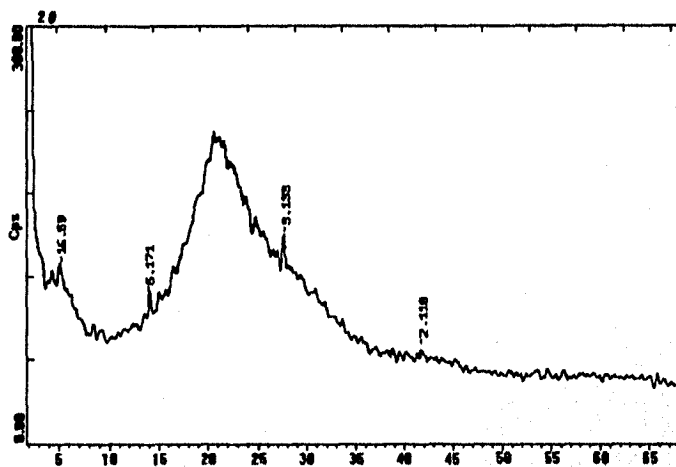


Fig. 5.7c Espectros de difracción de rayos-X del polímero PADA3.

En las curvas de TGA (figs 5.9) de los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 se puede apreciar una pérdida de 5% en peso alrededor de 300-325°C (fig. 5.8-9), también se puede observar una exoterma en las curvas de DSC (figs 5.8) de estos mismos polímeros con el máximo a 216, 202 y 233°C respectivamente, correspondiente a la reticulación térmica de los grupos DA.

Esas temperaturas son 10-40°C más bajas que las de la reticulación térmica de los grupos acetilénicos en los polímeros PA1, PA2 y PA3 debido a la alta reactividad de los grupos DA (entonces monoacetilénos).

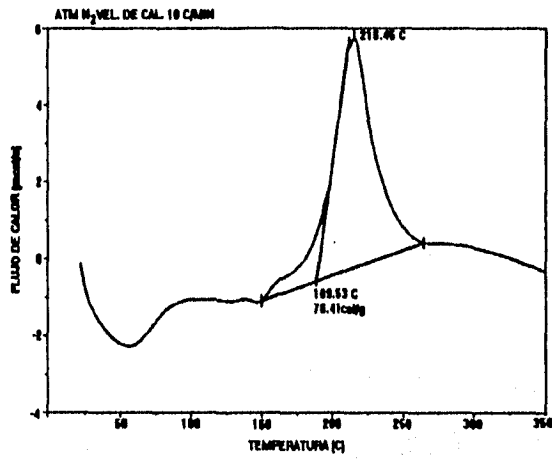


Fig. 5.8a. Curvas de DSC del polímero PADA1.

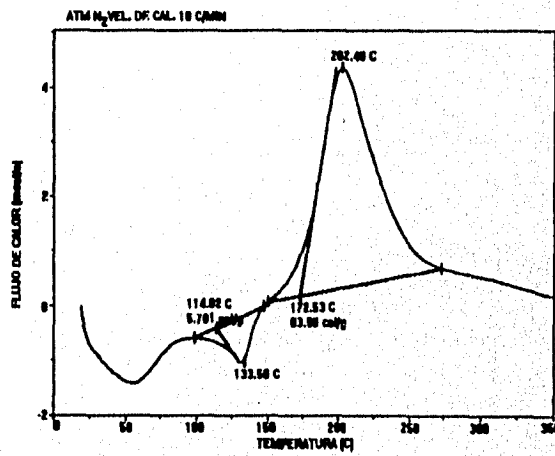


Fig. 5.8b. Curvas de DSC del polímero PADA2.

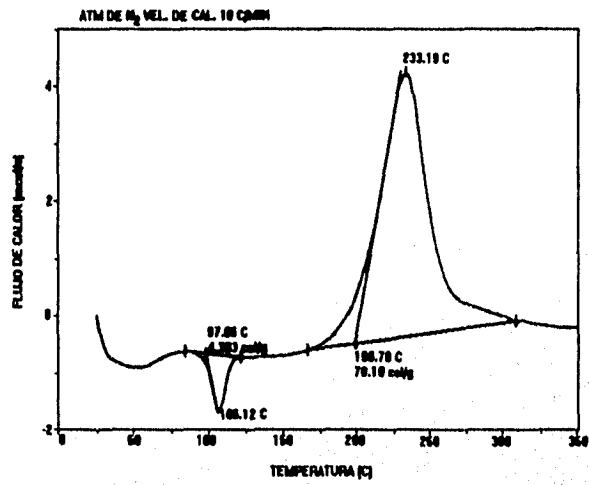


Fig. 5.8c. Curvas de DSC del polímero PADA3.

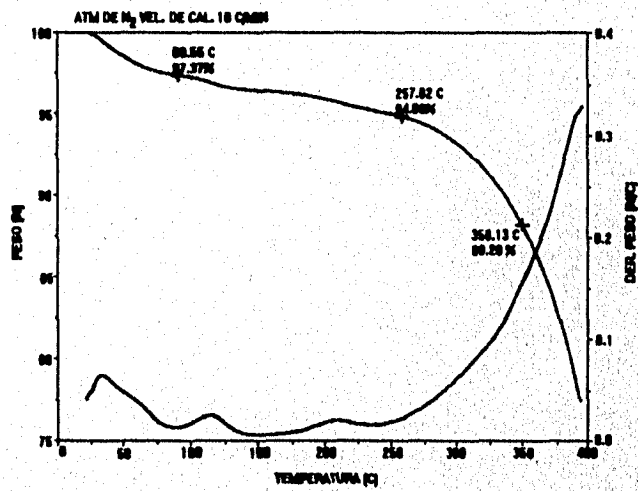


Fig. 5.9a. TGA del polímero PADA1.

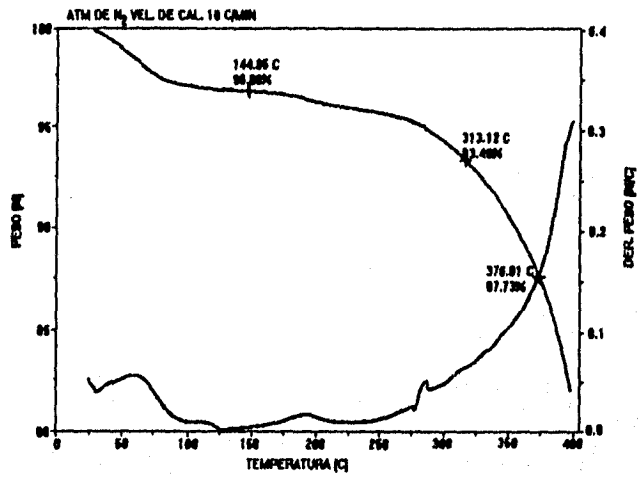


Fig. 5.9b. TGA del polímero PADA2.

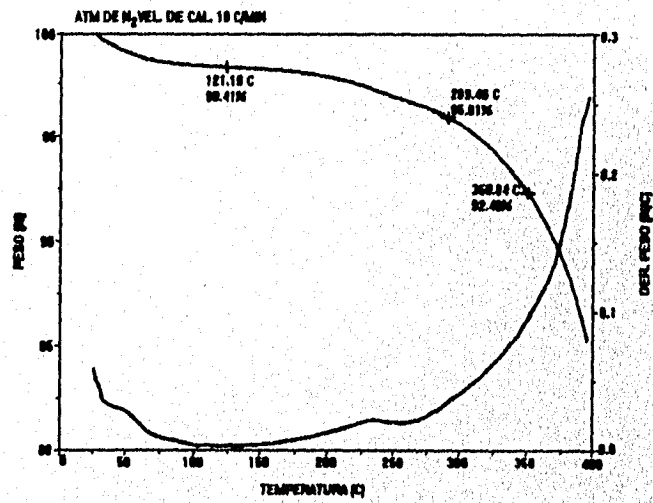


Fig. 5.9c. TGA del polímero PADA3.

Una temperatura de transición pudo detectarse en los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 alrededor de 150, 130 y 105°C respectivamente, las cuales son 20-30°C más bajas que las de los polímeros PA1, PA2 y PA3.

La reticulación térmica de las películas de los polímeros PADA1, PADA2 y PADA3 fue monitoreada por espectroscopia de IR. Generalmente todos los polímeros se comportaron en la misma forma con calentamiento. En la fig. 5.10 se muestra el espectro IR de los polímeros PADA. En los polímeros PADA2 y PADA3 el pico máximo de la elongación antisimétrica de fragmentos de DA a 2260 cm^{-1} decreció y desapareció completamente después de 7 horas de calentamiento. El polímero PADA1 todavía después de 17 horas de calentamiento aún mostraba la absorción alrededor de 2260 cm^{-1} .

Como puede verse, en la fig. 5.10 una débil absorción puede ser detectada en el espectro de reticulación del polímero PADA1 alrededor de 2225 cm^{-1} . Un pico similar también puede detectarse en los espectros de los polímeros PADA2 y PADA3 durante su tratamiento térmico. Sin embargo la absorción desaparece después de mucho tiempo de calentamiento. Este pico se debe a la elongación del triple enlace interno formado durante la reticulación del grupo DA lateral.

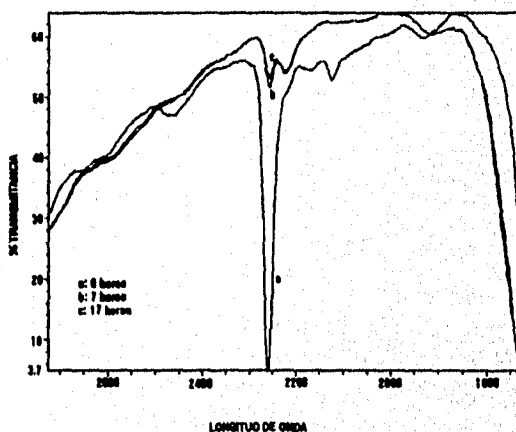


Fig. 5.10a. Espectros de IR del polímero PADA1 con 17 horas de calentamiento.

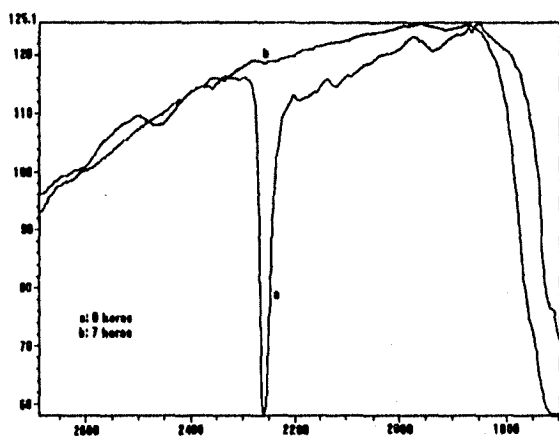


Fig. 5.10b. Espectros de IR del polímero PADA2 con 7 horas de calentamiento.

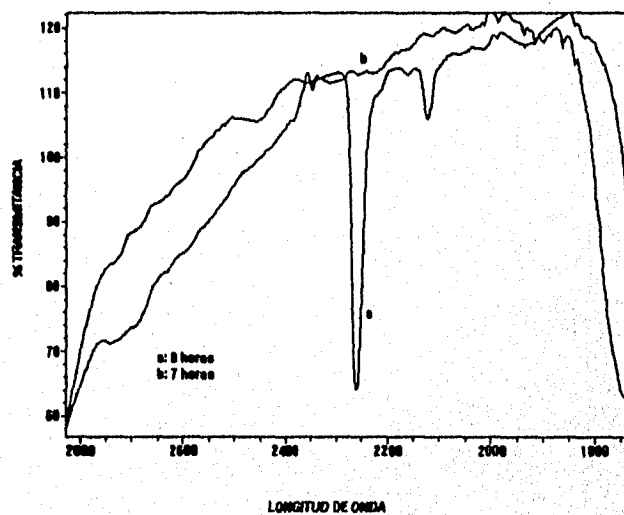


Fig. 5.10c. Espectros de IR del polímero PADA3 con 7 horas de calentamiento.

Todos estos triples enlaces fueron consumidos debido a la reticulación, en el caso de los polímeros PADA2 y PADA3 los cuales tenían una alta movilidad de cadena.

Las películas de estos polímeros se tomaron a un color café oscuro con el calentamiento.

Las películas de los polímeros PADA1 PADA2 y PADA3 fueron irradiados con rayos γ de 50 Mrad. El entrecruzamiento topoquímico de los grupos DA en la cadena lateral no fue observada probablemente debido al desfavorable empaquetamiento de DA en la cadena lateral (fig 5.11).

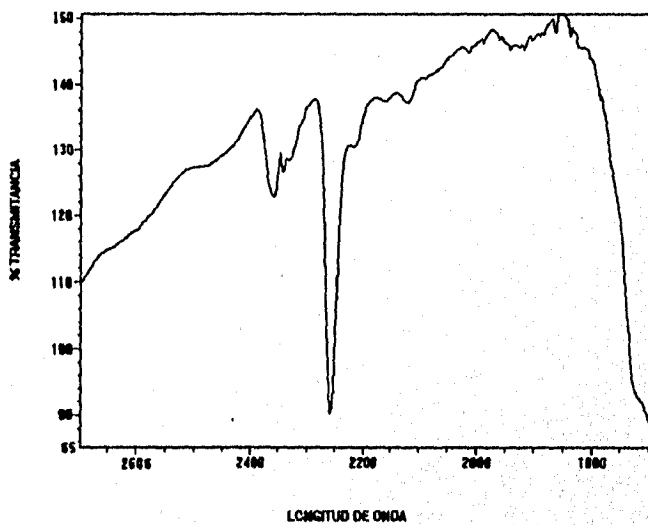


Fig. 5.11a. Espectros de IR del polímero PADA1 irradiado.

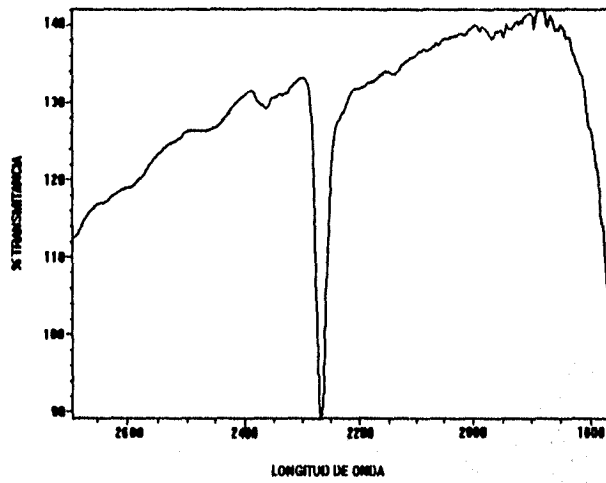


Fig. 5.11b. Espectros de IR del polímero PADA2 irradiado.

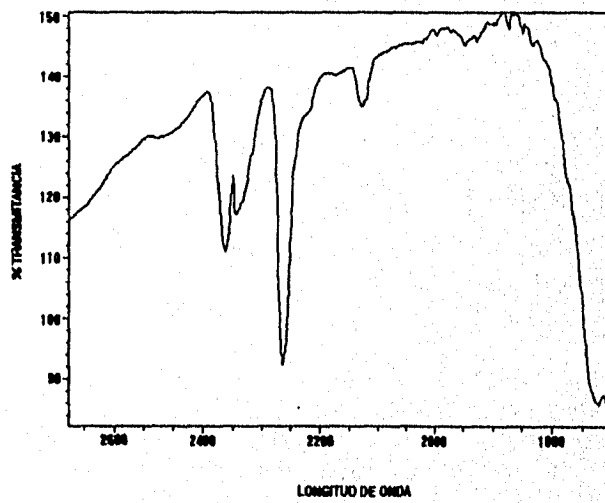


Fig. 5.11c. Espectros de IR del polímero PADA3 irradiado.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

En conclusión podemos decir que nuevas poliamidas que contienen grupos diacetilénicos en su cadena lateral han sido preparados por el acoplamiento de Chodkiewichz-Cadiot de los polímeros precursores, orientando al lado propargiloxi grupos con 4-bromo-3-butin-1-ol.

La conversión de grupos acetilénicos fue del rango de 96.5-87.5% dependiendo de la estructura química del polímero precursor.

Los polímeros fueron semicristalinos y sufrieron la reticulación del grupo DA por calentamiento.

Ninguno de los polímeros sufrió el entrecruzamiento topoquímico de los grupos DA por irradiación- γ .

APENDICE A

La absorción de energía en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta y visible, involucra la excitación de los electrones externos o de valencia, de los átomos o moléculas pasando de estado fundamental a estados excitados. Los espectros obtenidos registran los cambios electrónicos producidos.

El principio de funcionamiento se base en hacer pasar una radiación monocromática, cuya intensidad de radiación o poder radiante es I_0 , a través de una muestra en la cual la intensidad de la radiación transmitida o emergente es I . Entonces se define Transmitancia T a la relación I/I_0 y al logaritmos del inverso de la transmitancia se define como absorbancia, es decir

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{y} \quad A = \log \frac{1}{T}$$

De acuerdo con la ley de Beer ($A = \epsilon c l$) se observa que la absorbancia de un material está en función de la concentración y el espesor de la muestra.

En nuestro caso tenemos:

Antes del acoplamiento:

Para la referencia:

$$A_R = \epsilon_R c_R \ell \quad 1$$

Para el grupo acetilénico:

$$A_A = \epsilon_{AC} c_A \ell \quad 2$$

Después del acoplamiento:

Para la referencia:

$$A_r = \epsilon_R c_r \ell \quad 3$$

Para el grupo acetilénico:

$$A_a = \epsilon_{AC} c_a \ell \quad 4$$

de las ecs. 1 y 2 obtenemos:

$$\frac{A_R}{A_A} = \frac{\varepsilon_R C_R}{\varepsilon_{AC} C_A} \quad 5$$

y de las ecs. 3 y 4 :

$$\frac{A_I}{A_A} = \frac{\varepsilon_R C_I}{\varepsilon_{AC} C_A} \quad 6$$

dividiendo las ecuaciones 5 y 6

$$\frac{A_R A_I}{A_I A_A} = \frac{C_R C_I}{C_R C_A} \quad 7$$

si se asume que para la referencia A y c no cambian, entonces

$$\frac{A_I}{A_A} = \frac{C_I}{C_A}$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

INDICE DE FIGURAS

Fig. 3.1 Espectro infrarrojo del PDT	30
Fig. 3.2 Espectro infrarrojo del APT	31
Fig. 3.3 Espectro infrarrojo del CPT	32
Fig. 3.4 Espectro IR de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	34-35
Fig. 3.5 Espectro de RMN- ¹ H de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	36-37
Fig. 3.6 Espectro IR de los polímeros (a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	39-40
Fig. 3.7 Espectro de RMN- ¹ H de los polímeros (a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	41-42
Fig. 5.1 Espectro de difracción rayos X de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	45-46
Fig. 5.2 Curvas de TGA de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	46-47
Fig. 5.3 Curvas de DSC de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	48-49
Fig. 5.4 Espectro de RMN- ¹³ C de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	51-52
Fig. 5.5 Espectro de RMN- ¹³ C de los polímeros (a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	51-52
Fig. 5.6 Espectro de absorción de los polímeros (a) PA1, (b) PA2 y (c) PA3.	55-56
Fig. 5.7 Espectro de difracción rayos X de los polímeros (a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	57-58
Fig. 5.8 Curvas de DSC de los polímeros	

(a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	59-60
Fig. 5.9 Curvas de TGA de los polímeros	
(a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	60-61
Fig. 5.10 Espectro IR de los polímeros (a) PADA1, (b) PADA2	
y (c) PADA3, con 17, 7 y 7 horas de	
calentamiento, respectivamente.	62-63
Fig. 5.11 Espectro IR de los polímeros irradiados	
(a) PADA1, (b) PADA2 y (c) PADA3.	64-65

BIBLIOGRAFIA

1. Burillo, and T. Ogawa, *Polymer Bull.*, 16, 257 (1986).
2. G. Burillo, M. E. Aguirre and T. Ogawa, *Polymer Bull.*, 21, 453 (1989).
3. H. Soto, G. Burillo, and T. Ogawa, *Polymer Bul.*, 22, 533 (1989).
4. F. F. Castillon, R. E. Navarro, and T. Ogawa, *J. Polymer Sci. Polym. Chem.*, 26, 321 (1988).
5. Burillo, P. Carreon, T. Ogawa, M. Sotelo and R. E. Navarro, *Polymer Communications*, 32, 248 (1991).
6. Mark, Bikales "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1985, Ed. John Wiley & Sons, vol. 4.
7. Odian George "Principles of Polymerization", 1991, Ed. John Wiley & Sons.
8. Neyra Ricardo "Nuevos Poliesteres que contienen grupos diacetilénicos" Tesis UNAM 1994.
9. G. S. Mitra "Introductory Polymer Chemistry", 1993 Ed. John Wiley & Sons.
10. Billmeyer Fred Jr. "Textbook of Polymer Science" 1984, Ed. Reverté.
11. W. Lenz Robert "Organic Chemistry of Synthetic high Polymers", 1976, Ed. John Wiley & Sons.
12. Solomons T. W. G. "Química Orgánica", 1992, Ed. Limusa.
13. Mark, Bikales "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1985, Ed. John Wiley & Sons, vol. 1.
14. Helber R. Simonds y James M. Church "Plásticos, Formulación y Moldeo", 1970, Ed. Continental, p. 58-61.
15. John H. Briston "Plastics Films", 1989, Logman Scientific & Technical, p. 54-56, 352.
16. Bredas and R. Selbey Klumer "Conjugated Polymers", 1991, Kluwer Academic Publishers.
17. *Advances in Polymer Science* 63, Editor H. J. Cantow "Polydiacetylenos", 1984.
18. "Chemistry of Acetylenes" Edited by Heinz Gunter Viehe, 1969.

19. K. J. Saunders "Organic Polymer Chemistry", 1988, Ed. Chapman & Hall
20. W. E. Nelson "Nylon Plastic Technology", Published for "The Plastic and Rubber Institute", Newnes-Butterworths, 1976.
21. Don E. Floyd "Polyamides Resins", 2da. ed. 1958, Ed. Chapman & Hall, London Eng.
22. Mark, Bikales "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1985, Ed. John Wiley & Sons, vol. 8.
23. Mark, Bikales "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1985, Ed. John Wiley & Sons, vol. 11.
24. Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 1980, Ed. John Wiley & Sons, vol. 18
25. Alan Wringove "Química Orgánica" 1984, Ed. Harla.
26. T. Ogawa, S. Fomine, Trends in Polym. Sci. 2, 308 (1994).
27. M. Shostakovskiy, A. Bogdanova "Química de Diacetileno" Moscú, 1971.
28. L. Fomina, H. Allier, S. Fomine, R. Salcedo and T. Ogawa, Polymer J., 27, 591 (1995).
29. I., Helborn "Dictionary of Organic Compounds", New York, Oxford University Press, 1953, vol. 1, p. 139.
30. I., Helborn "Dictionary of Organic Compounds", New York, Oxford University Press, 1953, vol. 2, p. 828.
31. Silverstein R. M. Bassler G. C. and Morrill "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th ed. 1991, Ed. John Wiley & Sons.
32. Willard, Merritt "Instrumental Methods of Analysis", 5th ed. 1974 Ed. D. Van Nostrand Company.
33. Braun "Introduction to Instrumental Analysis", 1987, Ed. Mc. Graw Hill.
34. Wendlandt "Thermal Analysis", 1986, Ed. John Wiley & Sons, vol 19.
35. "Compositional Analysis by Thermogravimetry", Charles M. Ernest, editor, Library of Congress Cataloging in Publication data, October 1988 Baltimore, M. D.
36. Pereyra Perea Eréndira, "Obtención de películas delgadas luminiscentes por la técnica sol-gel y su caracterización" Tesis, Licenciatura 1996.