



00582
1
24

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

División de Estudios de Posgrado

"Estudios por espectroscopía ESR de la polimerización de compuestos
vinílicos en presencia de compuestos diacetilénicos".

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :

GERARDO CANIZAL JIMENEZ

MEXICO, D.F.

1996.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 :

PRESIDENTE:	Dr. Eduardo Díaz Torres
1er. VOCAL:	Dr. José Luis Boldú Olaizola
2do. VOCAL:	Dr. Eduardo Muñoz Picone
3er. VOCAL:	Dra. Guillermina Burillo Amezcua
SECRETARIO:	Dr. Joaquín Palacios Alquisiras

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Ciencias Nucleares, Instituto de Física e Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR:

Dr. Takeshi Ogawa Murata

PONENTE:

M.C. Gerardo Canizal Jiménez

A MIS PADRES, HERMANOS Y SOBRINOS
POR SU APOYO Y CARIÑO PARA LOGRAR
OTRA META.

*A MI ESPOSA POR SU CARIÑO, APOYO Y
COMPRESION PARA REALIZAR ESTA TESIS*

COMO RECUERDO DE MIS ABUELOS Y A
LA MAESTRA RITA POR SUS CONSEJOS

A MIS PADRES, HERMANOS Y SOBRINOS
POR SU APOYO Y CARIÑO PARA LOGRAR
OTRA META.

*A MI ESPOSA POR SU CARIÑO, APOYO Y
COMPRESION PARA REALIZAR ESTA TESIS*

COMO RECUERDO DE MIS ABUELOS Y A
LA MAESTRA RITA POR SUS CONSEJOS

AGRADECIMIENTO

Deseo agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron moralmente para la realización de esta Tesis, en especial a la Dra. Guillermina Burillo y al Dr. Takeshi Ogawa.

También agradezco en forma muy especial al Dr. Eduardo Muñoz Picone del Instituto de Física de la UNAM y al Dr. José Luis Boldú, del mismo Instituto, por sus enseñanzas y la ayuda prestada para el uso del equipo de Espectroscopía ESR a su cargo.

Esta Tesis fué realizada en el Instituto de Ciencias Nucleares y en el Instituto de Física contando, durante parte de su realización, con una beca de DGAPA.

INDICE

Resumen	7
Abstracts	10
Introducción	13
Capítulo I	18
1.1)Introducción	19
1.2)Principios y partes fundamentales	
de la espectroscopía ESR	20
1.2.1)Principios de la espectroscopía ESR	20
1.2.2)Partes fundamentales del espectrómetro ESR	22
1.2.3)Medición del campo magnético y	
calibración de barrido del espectrómetro ESR.	24
1.3)Medición de la concentración de radicales	25
1.4)Estudio de la polimerización por medio de ESR	28
1.5)Polimerización de monómeros vinílicos por radicales	31
1.6)Polimerización de compuestos diacetilénicos	38
1.7)Interacción de radicales libres con otras	
especies químicas	43
Capítulo II	46
2.1)Síntesis de los compuestos diacetilénicos	47
2.1.1)Síntesis del p-metoxifeniletino	47
2.1.2)Síntesis del difenildiacetileno	50
2.2)Purificación de los monómeros vinílicos	
y del iniciador de radicales	51
2.3)Estudio de la polimerización de monómeros vinílicos	

en presencia de diacetilenos por espectroscopía ESR	52
2.4) Estudio de la interacción de los difenildiacetilenos	
con un radical libre estable.	53
2.5) Cálculo de la concentración de radicales y	
determinación del <i>factor g</i>	55
2.6) Interpretación del espectro de ESR.	57
2.7) Cálculo de las constantes de transferencia para	
diferentes sistemas monómero-diacetileno	58
2.8) Caracterización de los polímeros	60
Capítulo III	61
3.1) Análisis de Resultados.	62
3.1.1) Estudio de la polimerización por	
espectroscopía ESR	62
3.1.2) Estudio de la interacción de los diacetilenos	
con un radical libre estable	72
3.1.3) Cálculo de las constantes de transferencia	
para diferentes sistemas monómero-diacetileno	80
3.2) Conclusiones	98
3.3) Aportaciones Originales	100
Bibliografía	101

RESUMEN

El estudio de los diacetilenos (dinos conjugados) se debe principalmente a que este tipo de compuestos presentan propiedades electro-ópticas y por lo mismo su estudio se ha incrementado considerablemente. Debido a esta propiedad y a su potencial de aplicaciones, así como a que es posible incorporarlos a polímeros vinílicos modificando alguno de sus grupos sustituyentes, el interés por este tipo de productos se ha disparado. Por tanto este trabajo se basa principalmente en el estudio sobre la forma en que interactúan moléculas de compuestos diacetilénicos, con las características anteriormente descritas, cuando están presentes en una polimerización por radicales libres.

Este experimento implicó el estudio de la polimerización por espectroscopía ESR (RESONANCIA DEL ESPÍN ELECTRÓNICO), de una serie de monómeros en presencia de difenildiacetilenos, para determinar si estos se incorporan a la cadena polimérica del compuesto vinílico. Diversos estudios que han empleado la técnica de espectroscopía ESR, siempre los realizan a temperaturas menores a 0°C, por lo que nosotros optamos por emplear temperaturas superiores y determinar así el comportamiento de los diferentes diacetilenos cuando están presentes durante la polimerización de radicales de compuestos vinílicos y de su posible interacción con un radical estable. También se determinó como una medida relativa la constante de transferencia de cadena degradativa o de interacción.

Se encontró que los difenildiacetilenos no reaccionan con los radicales vinílicos en propagación, pero si los estabilizan por lo que fue posible su detección por esta técnica a temperaturas mayores a 0°C. Otro descubrimiento fue el haber determinado que los difenildiacetilenos presentan radicales libres a temperatura ambiente, los cuales se supone interaccionan con los radicales de compuestos vinílicos y también con los radicales estables de DPPH. Como los difenildiacetilenos

no reaccionan con los radicales vinílicos en propagación, nos lleva a pensar que la interacción que sucede entre los radicales vinílicos y los compuestos diacetilénicos, depende principalmente de la densidad electrónica del diacetileno, puesto que a menor densidad electrónica del diacetileno menor es la rapidez de polimerización, así como menor es el peso molecular del polímero y por tanto la interacción es más fuerte; con lo cual se obtiene un tipo de polimerización con radicales que se mantienen activos.

También, debido a estos estudios, se puede concluir que la estabilidad de los compuestos diacetilénicos con grupos aromáticos es debida a la estabilización por resonancia de los anillos aromáticos. Por esta razón no es favorable el empaquetamiento cristalino en la polimerización topoquímica que sucede en estado sólido.

Por este estudio se hizo patente que las constantes de transferencia de los diversos sistemas de polimerización **monómero-diacetileno**, no son tales, debido a que los difenildiacetilenos no reaccionan con los radicales de monómeros vinílicos sino solo interaccionan. Por lo tanto podemos indicar que para la mayoría de los sistemas en estudio son una medida relativa del proceso de interacción.

ABSTRACT

Diacetylenes (**DA**s), 1,3-butadiynes, are interesting compounds some of which undergo polymerization in the solid state, giving completely crystalline conjugated polymers. Therefore there are many studies on their polymerization reactions, characterization and some of their properties such as third order nonlinear optical properties. The polymerization of **DA**s proceeds with a free radical mechanism although it is not initiated by free radicals, but the polymerization is initiated by radiation, heat or external pressure applied to the crystal.

So far, little information is available about the free radical reaction of **DA**s. It was found by Ogawa^[16], and that **ESR** signals of transient propagating radicals were detected in the presence of diphenyl butadiynes⁷. Usually the **ESR** signals of transient radicals cannot be observed unless the system be frozen at low temperature, and observation of **ESR** signals at temperature of polymerization of vinyl monomers are very unusual and extremely interesting. This work is therefore concerned with the interaction between free radicals and **DA**s.

The **ESR** signals of different methacrylates were investigated for their polymerization in the presence some of the diarylbutadiynes. It was found that the polymethacrylate radicals were trapped by **DA**s without formation of a σ bond, so the radicals are stabilized by the **DA**s. The interaction degree was found to be more enhanced with **DA**s having lower electronic densities: p,p'-dimethoxycarbonyldiphenylbutadiyne (**CPB**) was more active in the interaction than p,p'-dimethoxydiphenylbutadiyne (**MPB**). The **ESR** signal of polymethylmethacrylate in the presence of the former did not quench for more than a week at room temperature, while with the latter disappeared after several hours.

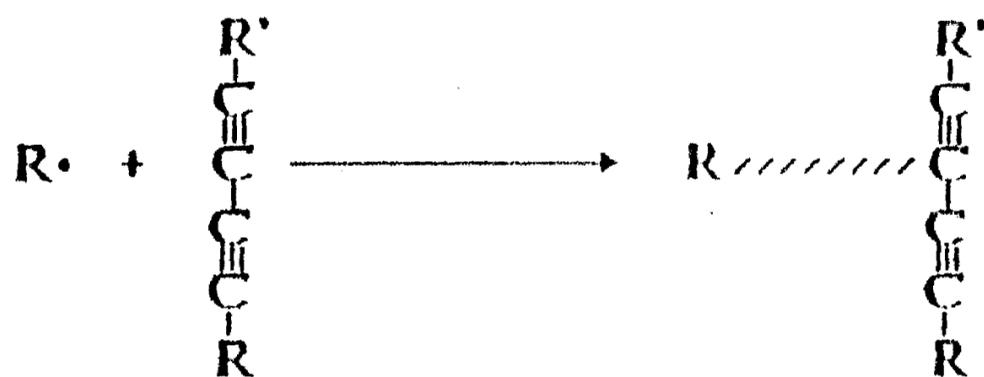
The polymerization of several different vinyl monomers in the presence of these **DA**s was carried out in order to evaluate the apparent degradative chain transfer constants of the **DA**s

toward these polymer propagating radicals. The results indicated that the delayed of polymerization is not due to chain transfer reactions, but attributed to the reversible interaction between the propagating radicals with **DAs**.

Finally, the interaction of **DAs** with a stable radical such as of diphenylpicrylhydrazil (**DPPH**), was studied in order to see if **DAs** interact with a stable radical. It was found that the yellow color of **DPPH** disappeared when diphenylbutadiyne (**DPB**) was added in a solution, which indicate there is an interaction. However, the amount of **DPB** required to interact with **DPPH** was very small. It was found from **ESR** study that **DPB** and **CPB** contained free radicals and the number of radicals increased with temperature. It was concluded that these radicals interact with the stable radicals of **DPPH**. It was also found that **CPB** which has lower electronic density forms more radicals than **DPB**. This finding indicates that aromatic **DAs** are a unique type of radical scavengers and provides interesting topics for studies on the radical reactions in various systems including physiological and biological systems.

INTRODUCCION

Ha sido descrito por Ogawa, et. al. [ref. 4] que algunos radicales libres de compuestos conteniendo carbonos interaccionan con grupos diacetilénicos, debido a un intercambio rápido del electrón desapareado del radical con las triples ligaduras del diacetileno (diino conjugado):



Los radicales transientes de compuestos vinílicos (METACRILATO DE METILO, ESTIRENO, ÉTC.), que generalmente estos radicales poseen una vida muy corta, no presentan señales en el espectro de ESR a la temperatura de polimerización (aproximadamente 60°C), cuando la polimerización se realiza en solución. Pero cuando la viscosidad del medio de polimerización es muy alta o casi es sólida la mezcla de reacción, entonces sí se presentan éstas señales [Fig. 1.1] ya que la velocidad de difusión de los radicales es muy baja, por tanto la reacción de terminación es lenta, haciendo posible la detección de estos radicales. Sin embargo cuando hay grupos diacetilénicos presentes en la polimerización, cuando la viscosidad del medio de polimerización es baja, se observan las señales de estos radicales [Fig. 1.2] lo cual indica que se estabilizan los radicales vinílicos

propagantes por su interacción con este tipo de compuestos; debido a un intercambio rápido del electrón desapareado entre el radical y el diacetileno.

Como continuación del trabajo anterior [ref. 4], se estudió la interacción que se lleva a cabo entre diferentes radicales, tanto en estructura como en reactividad, con varios diacetilenos, por medio de las señales que se presentan en el espectro de ESR. Con el objeto de comprender la naturaleza de tal interacción, entre radicales libres $-C\bullet$ y las triples ligaduras.

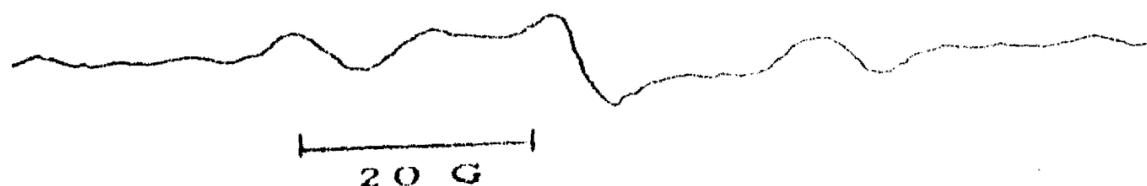


Figura 1.1) Sistema MMA + AIBN. [AIBN] = 0.03 M.

Espectro tomado a 55°C después de 13.5 h de calentamiento.

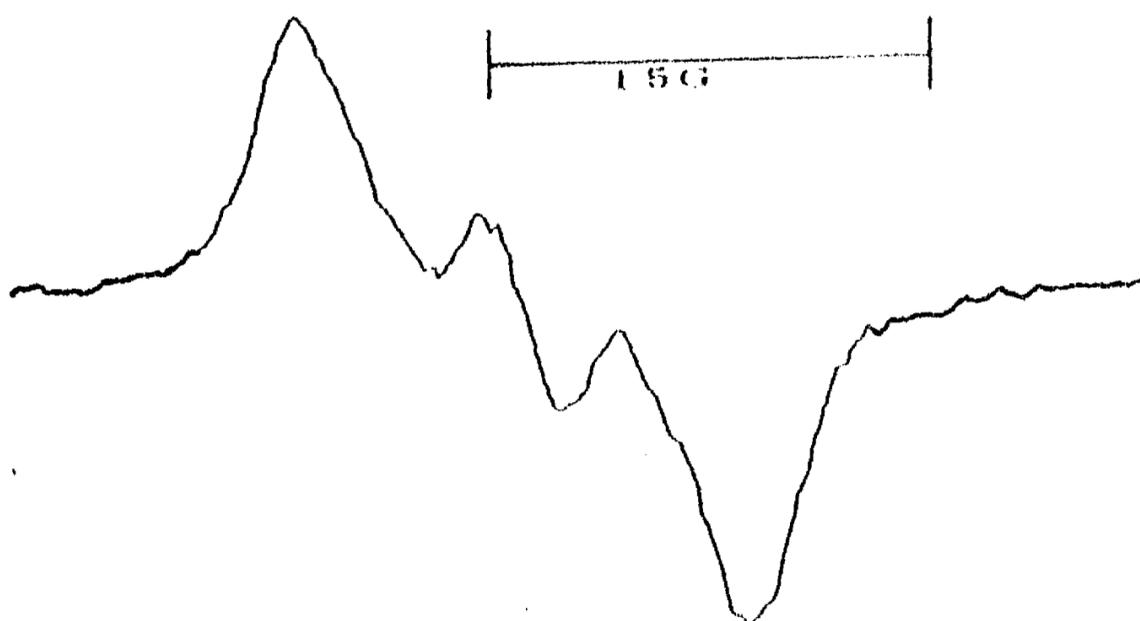


Figura 1.2) Sistema MMA + DPB + AIBN. [DPB] = 0.03 M, [AIBN] = 0.03 M.

Espectro tomado después de 30 min de calentamiento a 68°C.

DPB = DIFENILBUTADIENO.

También se estudió la influencia de la densidad electrónica de los radicales vinílicos

y de los grupos diacetilénicos en la interacción que entre ellos se presenta. Para el estudio de la interacción entre los radicales propagantes vinílicos con los diacetilenos así como de los efectos adicionales que influyen en este tipo de interacción, se usaron como compuestos vinílicos el metacrilato de metilo (MMA), estireno (ST), cloruro de vinilideno (VCL_2), acrilato de etilo (AE) y metacrilonitrilo (MAN). Como diacetilenos se usaron: 1,4-(DI-4'-METOXIFENIL) BUTADIENO (MPB), 1,4-(DIFENIL) BUTADIENO (DPB), 1,4-(DI-4'-METOXCARBONILFENIL) BUTADIENO (CPB) y 1,4-(DI-4'-NITROFENIL) BUTADIENO (NPB).

Se espera que los radicales propagantes vinílicos que poseen baja densidad electrónica interaccionen más con el MPB, que presenta mayor densidad electrónica en la parte central de la molécula, puesto que los grupos metoxi [$-OCH_3$] son donadores de electrones y por tanto la conjugación de los carbonos con triples ligaduras es mayor. Por otro lado, bajo el concepto de densidad electrónica la interacción con el CPB será menor, debido a que presenta una menor densidad electrónica proporcionada por los grupos $-COOCH_3$ que son aceptores de electrones (atrayerentes). En la polimerización de los diversos monómeros vinílicos la presencia de los diacetilenos, se debe presentar solamente como interacción y no como una reacción, ya que al caracterizar los polímeros no se obtienen datos que indiquen la incorporación de moléculas de diacetileno a la cadena. Si esta reacción llegase a suceder, entonces se procedería a calcular la constante de transferencia de cadena degradativa para cada sistema de polimerización y con esto poder conocer que tipo de radicales se presentan en los compuestos diacetilénicos. También, por este medio, se puede conocer si los diacetilenos son atrapadores de radicales y si pueden llegar a inhibir la polimerización de compuestos vinílicos. Si no se llegarán a incorporar las moléculas de diacetileno en la cadena del polímero, entonces es posible por medio del cálculo de las constantes de transferencia conocer la medida relativa de interacción.

Si se prueba todo lo anterior, entonces se podrá deducir que las reacciones donde intervienen radicales libres es importante la existencia del efecto polar. Este fenómeno que se presenta en los radicales libres y en los diacetenos depende de la existencia de grupos, dentro de la molécula, que atraigan o cedan electrones a los átomos a los cuales están enlazados, ya que una de las características que presentan estas moléculas o grupos es la diferencia de electronegatividades entre los átomos de que se componen.

Otra interacción que se podría estudiar, es aquella en la que presentan los radicales libres estables, como el DPPH (DIFENILPICRILHIDRAZINA), en presencia de los compuestos diacetilénicos, la cual se debe observar al realizar el estudio por espectroscopía ESR, ya que el espectro de DPPH es característico cuando se toma en estado sólido y no se observarán radicales de los diacetenos, sino hasta la temperatura de polimerización. El ancho y magnitud de la señal será consecuencia de la concentración del DPPH, puesto que con este estudio, conoceremos mejor el mecanismo de interacción entre los radicales libres y los compuestos difenildiactilénicos.

CAPITULO I

ASPECTOS TEORICOS

1.1) Introducción.

El término **Resonancia** se refiere al hecho de que en ciertas frecuencias críticas los materiales en estudio absorben energía proveniente de un campo magnético oscilante. La resonancia es empleada por algunas técnicas experimentales diferentes, de éstas las más usadas son la **RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)**, en la cuál los núcleos atómicos absorben energía, y la **RESONANCIA DEL ESPÍN ELECTRÓNICO (ESR)**, en la cuál los electrones son los que absorben la energía^[21].

Los electrones, al igual que los protones, tienen un momento magnético; por lo tanto se puede esperar que toda la materia exhiba una resonancia similar a la RMN, ya que toda la materia contiene electrones. Pero, solamente algunos materiales muy particulares exhiben este tipo de resonancia causada por la absorción de energía por los electrones, sin embargo para los materiales en los cuales se presenta esta particularidad, el ESR puede ser muy importante^[21].

La técnica de la **RESONANCIA DEL ESPÍN ELECTRÓNICO (ESR)**, como en todas las técnicas que se usan para la determinación de la estructura de las moléculas, se realiza por medio del análisis del espectro de absorción molecular. Pues las líneas o bandas en el espectro representan transiciones entre niveles de energía de la molécula, por lo tanto la frecuencia de cada línea o banda mide la energía de separación entre dos niveles de energía. De los datos obtenidos en el espectro y guiándose por la teoría, uno puede

construir diagramas de niveles de energía partiendo de los espectros. La comparación entre el diagrama de niveles de energía y el espectro observado demuestra claramente que solo algunas transiciones se pueden dar entre niveles. En consecuencia, la predicción de transiciones permitidas requiere del conocimiento de reglas de selección. Lo cual, también, rige en la **RESONANCIA DEL ESPÍN ELECTRÓNICO**, los espectros ESR pueden conducir a una mayor riqueza de significativa información química. El espectro ESR no es siempre de fácil interpretación; pero por su complejidad puede proveer información importante sobre la estructura de la especie en estudio.

La espectroscopia ESR es una técnica aplicable solamente a sistemas donde el electrón tenga momento angular de espín; sin embargo, un número considerable de sistemas reúnen esta condición. Estos incluyen^[22]:

- 1] Radicales libres en estado sólido, líquido o gaseoso.
- 2] Algunos defectos puntuales (imperfecciones en cristales localizadas) en sólidos.
- 3] Birradicales.
- 4] Sistemas en estado triplete.
- 5] Sistemas con tres o más electrones desapareados.
- 6] La mayoría de los iones de metales de transición y de tierras raras.

1.2) Principios y partes fundamentales de la espectroscopía ESR.

1.2.1) Principios de la espectroscopía ESR.

En el **ESR**, la absorción de energía induce transiciones entre los niveles condicionados por la distinta orientación espacial del **momento magnético** del electrón. Este momento

magnético lo presentan solamente los sistemas atómicos y moleculares que tienen capas electrónicas no saturadas, pues cuando estos sistemas presentan capas saturadas este momento es siempre igual a cero. Los sistemas que presentan las características de tener capas electrónicas no saturadas son: radicales libres, radicales-iones, iones de elementos de transición y moléculas en el estado triplete.

Cuando una partícula presenta un momento angular de espín electrónico diferente de cero y tiene un número cuántico de espín m_s :

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

y en un orbital atómico no se encuentran electrones apareados, entonces podemos aplicar la Teoría general de la resonancia magnética a los electrones, con la misma similitud que al sistema paramagnético atómico. El electrón tiene un radio giromagnético de 1760 rad/Ts y por tanto la ecuación que nos define las transiciones es:

$$\Delta E = g\beta H \quad [1.1]$$

donde β es el magnetón de Bohr, H es el campo magnético aplicado y g es una constante sin dimensiones llamado factor de desdoblamiento (splitting factor). Si el número cuántico S tiene un valor de $1/2$, entonces el electrón tiene justo dos estados de energía, similar al del protón. El “factor g ” para un electrón libre es de **2.0023** y éste valor varía según sea su tipo: radical libre, ión de un metal de transición u otras especies químicas que presenten electrones no apareados. Hay que mencionar que los electrones que se encuentran apareados cancelan entre ellos su momento magnético y por lo tanto no es posible su observación.

Los electrones no apareados pueden interactuar con el espín del núcleo que se encuentra en vecindad con ellos dando origen a la estructura hiperfina; el principio es similar al acoplamiento de espines entre protones, siendo estos más complejos y

frecuentemente hasta el punto que el origen de cada componente del espectro puede no ser identificado.^[8,13,15]

1.2.2) Partes fundamentales del espectrómetro ESR.

Todos los espectrómetros **ESR** operan a una frecuencia de microondas establecida y el registro del espectro **ESR** se efectúa por medio de una variación lineal del campo magnético. Un espectrómetro **ESR** típico contiene los siguientes componentes principales:

1.- Fuente de radiación de microondas; consiste en un diodo que produce oscilaciones de microondas en un intervalo de frecuencia pequeño. La frecuencia de la radiación monocromática esta determinada por el voltaje aplicado al diodo. La estabilización de la frecuencia se realiza mediante un sistema de control automático de frecuencia (AFC) que trabaja con el voltaje aplicado. La energía usada en **ESR** esta en la región de los miliwatts. El calor generado se disipa por medio de agua recirculada. La mayoría de los espectrómetros **ESR** operan a la frecuencia de 9.5 GHz o banda **X** y algunos pueden generar otra frecuencia como la de 35 GHz o banda **Q**.

2.- El electroimán nos proporciona un campo magnético estático homogéneo, y entre los polos se coloca la cavidad de resonancia para la lectura de la muestra. La región de trabajo del campo magnético es amplia. El campo generado por el electroimán debe ser suficiente para generar resonancia en el espín de un electrón libre (3.4 kG a 9.5 GHz o 12.5 kG a 35 GHz). Además el campo debe ser muy estable y con variaciones menores de ± 10 mG. Esta estabilidad se puede obtener por medio de una sonda Hall de control en los polos del electroimán, la sonda debe tener un voltaje proporcional al del campo y éste pueda ser corregido mediante un circuito de retroalimentación.

3.- Sistema de cavidad que contiene la muestra (probe), es simplemente un sistema que sostiene el portamuestra para su lectura. Este sistema tiene un factor al cual se le llama Q , el factor de calidad de la cavidad; es la propiedad de almacenaje de la energía de las microondas:

$$Q = \frac{2(E_{m\acute{a}x.})}{E_{p\acute{e}r.}} \quad [1.2]$$

$E_{m\acute{a}x.}$ = ENERGÍA MÁXIMA DE LA MICROONDA ALMACENADA

$E_{p\acute{e}r.}$ = ENERGÍA PÉRDIDA POR CICLO

Cuando la muestra y el portamuestra son introducidos en la cavidad, el valor de Q puede cambiar apreciablemente. A la vez es necesario considerar la forma en que al introducir la muestra no decrezca Q demasiado. Las cavidades que se usan tienen diferentes formas, siendo las más comunes el tipo TE_{102} (de forma rectangular) y TE_{011} (de forma cilíndrica). La entrada y salida de la energía de la microonda hacia la cavidad se hace por medio de guías de onda.

4.- Sistema de modulación. Consiste principalmente en pequeñas bobinas Helmholtz que operan a una frecuencia de 100 kHz u otras, estando dispuestas a cada lado de la cavidad para así obtener un campo magnético oscilante superpuesto al campo estático

5.- Sistema de detección. Es usualmente un cristal semiconductor para medir la potencia de las microondas absorbidas por la muestra.

6.- Sistema de registro. Puede consistir en el despliegado de la fase detectada mediante un osciloscopio (por medio de la observación) o sobre un papel gráfico para un registro permanente. También la señal de la fase detectada puede ser almacenada mediante datos en una computadora, siendo éste sistema el más adecuado puesto que las señales son dependientes del tiempo y los cambios que se observan son más rápidos que lo que puede registrarse mecánicamente, además de ser difícil de seguirse.

Las partes y aditamentos anteriores son los más necesarios para tener un buen espectrómetro **ESR**, además de obtener una buena estabilidad y sensibilidad que se observa de la resolución de los registros obtenidos.

La sensibilidad del equipo de detección es variable pues depende de la frecuencia de la modulación. La estabilidad del equipo en general se observa en el registrador puesto que se debe obtener un espectro lineal y además reproducible.^[8,12,13]

1.2.3) Medición del campo magnético y calibración de barrido del espectrómetro ESR.

Para medir la intensidad del campo magnético que se genera con el electroimán, se pueden usar dos técnicas modernas para cualquier parte del barrido del campo: **a)** por un gaussmetro RMN y **b)** por medio de sondas Hall.

La calibración de barrido del campo es necesaria para obtener mediciones exactas del ancho de línea y de la estructura hiperfina que presenta la muestra puesta a estudio. La calibración del campo puede realizarse fácilmente debido a que comercialmente se cuentan con muestras estándares [**Fig. 1.1**], a las cuales se les ha determinado cuidadosamente y con precisión la posición de las líneas que presentan en el espectro **ESR**. La muestra estándar puede ser introducida junto con la muestra desconocida en una cavidad dual y realizar el registro del espectro simultáneamente.

Como varios compuestos presentan electrones desapareados en forma estable son éstos los que pueden ser usados como estándares. Podemos mencionar entre los más importantes:

a) Polvo de MgO con Mn^{2+} , que se caracteriza por tener 6 líneas, con una señal de 420 G y separación entre la 3ra. y 4ta. línea de 86.9 ± 0.2 G.

b) Solución del ión disulfato de peróxilamina caracterizado por 3 líneas, con un ancho de línea de 250 mG, con divisiones externas de 26.18 G y desdoblamientos de 13.1 ± 0.004 G.

c) Solución del radical aniónico de tetracianoetileno caracterizado por 9 líneas, con un ancho de línea de 100 mG, con una señal de 13 G y desdoblamientos de 1.57 G.

d) Perclorato de azul de Wurster caracterizado por 39 líneas, con una señal total del espectro de 86 G y con aproximaciones de 0.01 G.^[8,12,13]

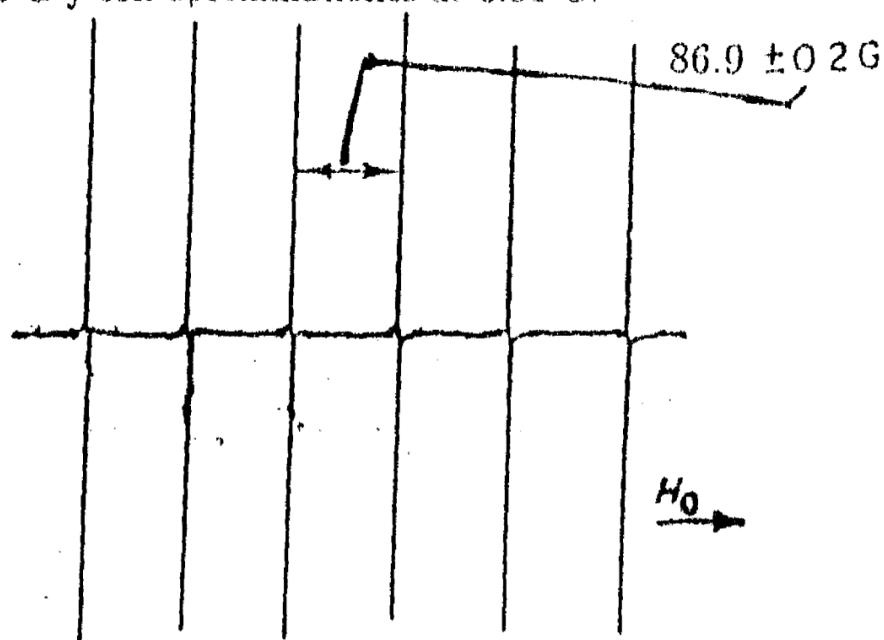


Figura 1.1) Espectro de ESR de Mn^{2+} en MgO a temperatura ambiente, con $\nu \approx 9.3$ GHz.

1.3) Medición de la concentración de radicales por medio de la concentración de espines.

La medición de la concentración de espines se realiza comúnmente por medio de la comparación de los datos que se obtienen de la doble integración de la primera derivada de las señales de ESR, tanto de la muestra estándar como de la muestra desconocida, pues el número de espines (ya sea que este dado por g, ml o por mm de longitud de la

muestra) es proporcional al área bajo la curva de absorción del espectro que se obtiene en la medición. La señal obtenida como primera derivada puede ser integrada dos veces y así obtener esta área, pudiéndose obtener gráficamente, electrónicamente o digitalmente por medio de una computadora. La aproximación de los métodos decrece cuando la señal presenta mucho ruido o cuando tiene un lado muy amplio y la línea base se desvía o cuando es afectada por la señal de fondo, estos problemas se pueden simplificar con el uso de computadoras.

El espectro que se obtiene por medio del ESR se ve influenciada por los diversos factores experimentales que se presentan y pueden ser:

- 1) Ganancia total del espectrómetro.
- 2) Frecuencia de las microondas.
- 3) Amplitud de modulación a la que se somete la muestra.
- 4) Concentración de radicales libres en la muestra.
- 5) *Factor g* de la muestra.
- 6) Probabilidad de transición del electrón desapareado en el radical.
- 7) Factor de llenado de la cavidad.
- 8) Temperatura de la muestra.

La determinación de la concentración de espines en forma absoluta envuelve muchos errores y además requiere de muchas correcciones. Esto sólo se lleva a cabo muy rara vez por los varios factores que influyen y determinan la intensidad de la señal del espectro ESR.

El método de mayor uso para la determinación de la concentración de espines de una muestra desconocida es por medio de la comparación de las señales del espectro ESR de una muestra conocida o estándar, a la que se le han determinado con exactitud la cantidad de espines (radicales libres) por otros métodos. Para la obtención

de la concentración de radicales libres, la muestra estándar debe seguir las siguientes consideraciones:

a) La señal de la muestra debe estar dentro de la región lineal del amplificador.

b) La estabilidad de ambas muestras con respecto al tiempo y a la temperatura deben ser iguales, así como el ancho de línea, el número de espín y el *factor g* deben quedar constantes.

c) Con un tiempo de relajación corto para evitar la saturación de la señal.

Pero a pesar de lo anterior, el ancho de línea y la concentración de espines puede variar en algunos ordenes de magnitud, por lo que se hace necesario preparar muestras estándares secundarias. Estas últimas son calibradas contra al menos una de las muestras estables (estándares primarios) y con una concentración de espines que se determina por otros métodos independientes de éste. El equipo se recalibra con el estándar primario en el mismo laboratorio y la reproducibilidad deberá ser aproximadamente del 20% y nunca mayor al 25%. La comparación relativa con el estándar secundario debe tener una aproximación entre 15 – 20%.

Un número de factores que influyen en las mediciones y que pueden llevar a un error sistemático son:

a) Factores de adición cuando las muestras son idénticas, la razón del campo de radiofrecuencia cuando esta no es lineal. La forma física de las muestras cuando no son similares o la mala colocación de las muestras en el campo de máxima radiofrecuencia.

b) Materiales con constante dieléctrica alta, pues causan distorsión en el campo de las microondas.

c) Cuando no se tiene un barrido suficientemente amplio.

d) Señal con saturación parcial.

e) Razón de giro con distorsión en el espectro.

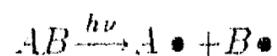
f) *Factor g*, frecuencia de resonancia y temperatura que no sean idénticas.

El uso de una doble cavidad en la obtención de la concentración de espines por medio de la comparación de los espectros **ESR** de una muestra desconocida con un estándar es muy conveniente, debiendo tener además que admitir muestras con factor de adición y posición en el campo de radiofrecuencia que sean similares, el cambio de muestras debe ser sencillo. Simplificandose así el análisis, por demás cuidadoso, de los errores en la determinación de la concentración de espín (radicales libres) que citan en otros estudios.^[12,13,14]

1.4) Estudio de los procesos de polimerización por medio de ESR (polimerización homogénea).

El crecimiento de una cadena polimérica ocurre por mecanismos en los cuales hay interacción entre radicales libres o con iones. El crecimiento de una cadena de polímero simple (o macromolécula) es debido a la propagación de una reacción cinética en cadena, donde cada radical libre de la reacción en cadena requiere de un paso de iniciación separado, en el cual las especies radicales son generadas en la mezcla de reacción.

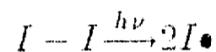
La polimerización por radicales puede ser dividida en dos tipos generales de acuerdo con la manera en que las especies radicales iniciales se forman: a) rotura homolítica de un enlace covalente en el monómero por medio de absorción de energía, en la iniciación por radiación ionizante, lumínica, térmica o ultrasónica:



$A\bullet, B\bullet =$ RADICAL LIBRE

b) transferencia de un electrón desapareado hacia el monómero por un fragmento del

iniciador (o fotoiniciador) formado por disociación:



$I\bullet$ = RADICAL LIBRE DEL INICIADOR

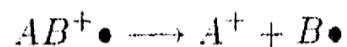
$CH_2 = CXY$ = MONÓMERO

X, Y = $-H, -Cl, -\phi, -COOR, -C \equiv N, \text{étc.}$

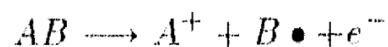
Cuando se realiza éste paso por medio de irradiación gamma, la energía que absorbe el monómero es frecuentemente más alta que la que requiere para excitarse y por lo tanto mayor que la que se necesita para la disociación de un enlace covalente, pero es suficiente para ionizar la molécula monomérica, causando la emisión de un electrón e ionizando la molécula lo que produce un radical-catión que contiene un electrón no apareado y una carga positiva:



Tales especies ion-radical son frecuentemente inestables y por medio de disociación se obtiene un radical libre y un catión:



Sin embargo, éste proceso de disociación puede ocurrir en el mismo paso en donde el electrón es emitido del monómero irradiado:



Cuando el electrón no adquiere una energía excesiva puede ser atraído por el catión, generándose así un segundo radical:



Por otra parte, si el electrón emitido es atrapado eventualmente por otra molécula monomérica, se convierte en un anión-radical:



pudiendo causar una disociación molecular generandose un anión y una especie radical:



en conclusión, la emisión de un electrón de una molécula por medio de la radiación ionizante produce dos radicales libres, un ion positivo y uno negativo.

En forma general, la interacción de la radiación de alta energía con sustancias moleculares comprende la secuencia siguiente de acontecimientos, independientemente de cual sea la fuente de energía utilizada. Primero las moléculas son ionizadas y excitadas, los electrones secundarios son emitidos con velocidades relativamente bajas que producen muchos más iones a lo largo de su trayectoria. Posteriormente tienen lugar reordenaciones moleculares en iones y moléculas excitadas, acompañadas de desactivación térmica o disociación de los enlaces de valencia, siendo esta última reacción la más importante, llegándose a producir iones o radicales cuyas vidas medias dependen de las velocidades de difusión y que no desaparecen en semanas o meses en sólidos a bajas temperaturas.

Las polimerizaciones iniciadas por radiación ionizante de monómeros vinílicos son en su mayoría reacciones de radicales libres, los efectos de los inhibidores de radicales y los estudios de cinética indican que la polimerización de numerosos monómeros vinílicos, en solución o en estado líquido, procede por un mecanismo de radicales libres. Pero hay una buena evidencia que el mecanismo de iniciación y propagación es iónica para algunos monómeros vinílicos y diénicos^[4], cuando están en solución a bajas temperaturas.

Los efectos principales en los polímeros son la degradación y la reticulación, los cuales pueden ocurrir simultáneamente, y se deben a la disociación de los enlaces **carbono-carbono** y **carbono-hidrogeno** presentes en la molécula polimérica.

La degradación ocurre, principalmente, cuando se someten a irradiación polímeros 1,1-disustituidos o que contienen halógenos, por medio de escisión. La tendencia a la degradación se relaciona con la ausencia de átomos de hidrógeno en los carbonos que forman la cadena polimérica, a un enlace $C - C$ más débil que el promedio o a enlaces inusualmente fuertes en cualquier lugar de la molécula. Esta degradación se hace patente por la disminución del peso molecular, siendo éste peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) inversamente proporcional a la cantidad de radiación recibida. También sucede esto en polímeros con cadenas laterales voluminosas.

La reticulación ocurre cuando hay presente átomos de hidrógeno en los carbonos que forman la cadena polimérica, además de las características contrarias a la degradación. Esta va acompañada de la formación de gel e insolubilización de la muestra. Los polímeros reticulados adquieren diversas características y propiedades mecánicas que son benéficas. También la reticulación va acompañada siempre por insaturaciones transvinileno, dando como resultado la formación de hidrógeno en forma de gas.^[8]

Una aplicación de la espectroscopía **ESR** es el estudio de los mecanismos de polimerización, que efectuarón por vez primera Bresler y colaboradores basándose en la medición de la concentración de radicales que se forman durante la polimerización.

1.5) Polimerización de monómeros vinílicos por radicales libres

La polimerización por radicales libres tiene una cinética que típica una polimerización en cadena, en la que son esenciales tres etapas:

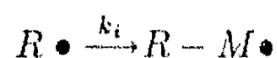
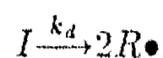
1] Iniciación: es la creación de un centro activo de reacción (radical libre) que se obtiene por medio de iniciadores térmicos (como los peróxidos y los azocompuestos), que son por lo general moléculas diferentes al monómero, por fotoiniciación con formación del radical directamente en el monómero o agregando compuestos químicos sensibles a la luz U.V. y por radiación ionizante (gamma, rayos X o electrones acelerados) en la cual no se requiere iniciadores.

2] Propagación: es la adición de más unidades de monómero en el extremo de la cadena en crecimiento, esta etapa es generalmente muy rápida, pudiéndose alcanzar pesos moleculares altos.

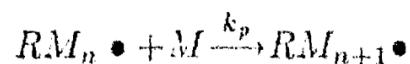
3] Terminación: es la desaparición del centro activo por medio de dos reacciones; una de ellas es por acoplamiento o combinación de dos centros activos y la otra reacción es de desproporción, donde una molécula adquiere una insaturación al final de la cadena mientras que la otra se desactiva por la abstracción de un hidrógeno.

Una notación abreviada para estas reacciones es:

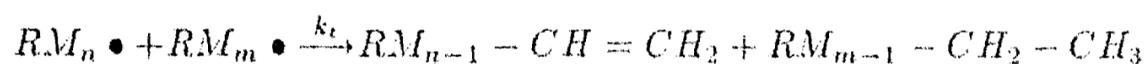
iniciación:



propagación:



terminación:



DONDE I = MOLÉCULA DE INICIADOR, $R\bullet$ = RADICAL LIBRE, M = MONÓMERO

Y k_n = CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Cada una de las reacciones tiene una constante de velocidad característica, que depende del tipo de iniciador, del monómero, de la temperatura así como del solvente usado. Por tanto la reactividad de la cadena del polímero en crecimiento depende casi completamente de la última unidad monomérica que se haya adicionado y no de las que se adicionaron anteriormente, como tampoco del tamaño de la cadena del polímero.

El modelo cinético, que sigue éste tipo de polimerización es compatible con el mecanismo, el cual es muy sencillo siempre y cuando las siguientes suposiciones sean válidas:

a) La reacción se lleva a cabo en "Estado Estacionario" de manera que alcance el equilibrio, en el que el número de radicales no cambie en la primera etapa de polimerización con el tiempo:

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} \rightarrow 0 \quad y \quad \frac{d[M\bullet]}{dt} \rightarrow 0$$

y que la terminación de la polimerización sea bimolecular con balance de materia:

$$2k_d[I] - k_i[R\bullet][M] = \frac{d[R\bullet]}{dt} = 0 \quad [1.3]$$

$$k_i[R\bullet][M] - 2k_t[M\bullet]^2 = \frac{d[M\bullet]}{dt} = 0 \quad [1.4]$$

b) Que la reacción de propagación se lleve a cabo más a menudo que las otras reacciones, y que sea de esta manera la única que consuma monómero.

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\bullet][M] \quad [1.5]$$

V_p = RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN

obteniéndose, con estas características, una dependencia de 1er. orden en el monómero y de 0.5 de orden en el iniciador:

$$V_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{0.5} [M][I]^{0.5} \quad [1.6]$$

Pero como sólo una fracción (f) de los fragmentos del iniciador reaccionan con el monómero, entonces se tiene:

$$V_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{0.5} [M][I]^{0.5} \quad [1.7]$$

Cuando se produce un polímero de alto peso molecular, se consumen pocas moléculas de iniciador comparativamente al número de moléculas de monómero. Si suponemos que la concentración del iniciador ($[I]$) es constante, entonces la ecuación [1.6] puede integrarse (tomando en consideración que la concentración de monómero la relacionamos como una función del tiempo, para diferentes concentraciones de monómero e iniciador a diferentes temperaturas) para obtener:

$$2.303 \log \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{0.5} [I]^{0.5} t \quad [1.8]$$

Si se gráfica el logaritmo de la concentración contra el tiempo se obtendría una línea recta con una intersección en $t = 0$ para la concentración inicial del monómero; y la pendiente obtenida se relaciona con las constantes de velocidad y concentración del iniciador, obteniéndose además que el orden de polimerización puede ser mayor o menor a uno. Para verificar el orden de reacción se gráfica la rapidez de polimerización contra la concentración inicial del monómero y del iniciador, minimizando la complicación y observando mejor éste orden.

El peso molecular que se obtiene por medio de éste tipo de polimerización, se puede deducir por la cinética simple que sigue. Pero para ello hay que tomar en cuenta la longitud cinética de la cadena así como el grado de polimerización. La longitud cinética

de la cadena ν_n es el número de unidades de monómero que se consumen por radical iniciador:

$$\nu_n = \frac{V_{cons.}}{V_{form.}} = \frac{V_p}{2k_d[I]} \quad [1.9]$$

$V_{cons.}$ = RAPIDEZ DE CONSUMO DEL MONÓMERO

$V_{form.}$ = RAPIDEZ DE FORMACIÓN DE RADICALES

usando la ecuación [1.7] tenemos:

$$\nu_n = \frac{k_p}{2} (1/k_d k_t)^{-0.5} [M][I]^{-0.5} \quad [1.10]$$

El grado de polimerización promedio en número (\bar{x}_n) se define como:

$$\bar{x}_n = \frac{\text{NO. DE MONÓMEROS EN EL SISTEMA QUE REACCIONARÓN}}{\text{NO. TOTAL DE MOLÉCULAS DE POLÍMERO QUE SE FORMARON}} \quad [1.11]$$

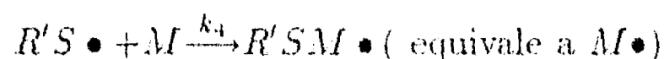
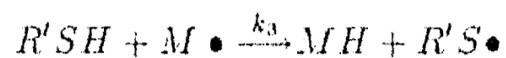
también la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\bar{x}_n = \frac{\text{PESO MOLECULAR NÚMERO PROMEDIO DEL POLÍMERO}}{\text{PESO MOLECULAR DEL MONÓMERO}} \quad [1.11']$$

Sino tienen lugar otras reacciones distintas a las mencionadas anteriormente, la longitud cinética de la cadena (ν_n) deberá relacionarse con el grado de polimerización (\bar{x}_n). Si la terminación del proceso de polimerización, es por desproporción $\bar{x}_n = \nu_n$ y si es por acoplamiento o combinación $\bar{x}_n = 2\nu_n$. Prácticamente ambos mecanismos son importantes, por lo que la distribución de pesos moleculares que se producen tienen origen en la naturaleza aleatoria de la etapa de terminación junto con el peso molecular promedio que cambia constantemente, ya que cada incremento de polímero conserva su peso molecular.

Pero también puede suceder que \bar{x}_n es mucho menor que ν_n , por lo cual podemos decir que tenemos un agente que termina la cadena y hace disminuir el peso molecular en la polimerización por radicales libres, dándosele el nombre de agente de transferencia de

cadena. Este tipo de moléculas entran en el esquema de propagación cediendo un protón al radical que forma la cadena en crecimiento, terminándola, con la posibilidad de que inicie otra cadena nueva:



Si $k_3 \simeq k_4 \simeq k_p$, al interponer un agente tal no variará ν_n , pero disminuye \bar{x}_n , puesto que se ha formado un polímero de un fragmento iniciador ($R \bullet$). Cualquier especie que esté presente durante la polimerización puede actuar como un agente de transferencia de cadena. El solvente, el monómero o el mismo polímero pueden actuar como agentes de transferencia de cadena. Si k_3 es constante y k_4 es mucho mayor que k_3 , la rapidez de terminación de radicales que conduce a nuevas moléculas se aumenta por el número de veces que se transfiere el radical:

$$V_{gen.} = \Upsilon k_t [M \bullet]^2 + k_3 [R'SH] [M \bullet] \quad [1.12]$$

$$V_{gen.} = \text{RAPIDEZ DE GENERACIÓN DE MOLÉCULAS}$$

donde Υ tiene un valor de 000 cuando la terminación es por acoplamiento y un valor de 008 cuando es por desproporción, por lo que el grado de polimerización se vuelve:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M] [M \bullet]}{V_{gen.}} \quad [1.13]$$

rearrreglando y sustituyendo [1.12] en [1.13]:

$$(\bar{x}_n)^{-1} = \frac{\Upsilon k_t [M \bullet]}{k_p [M]} + \frac{k_3 [R'SH]}{k_p [M]} \quad [1.14]$$

$$(\bar{x}_n)^{-1} = (x_n)_0^{-1} + \frac{C_s [R'SH]}{[M]} \quad [1.15]$$

donde $(\bar{x}_n)_0$ es el número promedio del grado de polimerización que ocurriría en ausencia de transferencia de cadena. Trazando $(\bar{x}_n)^{-1}$ versus $[R'SH]/[M]$ debe dar una línea recta con intercepción en $(\bar{x}_n)_0^{-1}$ y una pendiente C_s (constante de transferencia de cadena). Esta constante es específica para una combinación de un monómero y un agente dados, bajo condiciones particulares de composición del solvente y temperatura. La transferencia de cadena tiene lugar entre cadenas radicales y muchas otras especies presentes en la polimerización, o sea que cualquier molécula de la cual sea posible abstraer un átomo de hidrógeno para terminar la cadena y eliminar un radical de adicionarle monómero, constituye un posible agente de transferencia de cadena. En forma general la ecuación [1.15] queda:

$$(\bar{x}_n)^{-1} = (\bar{x}_n)_0^{-1} + \sum C_i \frac{[A_i]}{[M]} \quad [1.16]$$

donde C_i es la constante de transferencia de cadena para el agente A_i en concentración $[A_i]$.

Si $k_t < k_p$, la rapidez total disminuirá considerablemente por la transferencia de cadena, siendo esto conocido como transferencia de cadena degradante. De hecho, si k_t es tan pequeña para ser despreciable, la transferencia de cadena origina una inhibición y el agente se convierte en un pozo de radicales libres, o sea, un inhibidor. Como consecuencia los radicales que se originan a partir de estos compuestos no reaccionan con el monómero. El oxígeno actúa como un inhibidor cuando se encuentra disuelto en la mezcla de reacción de la polimerización vinílica, al reaccionar con los radicales de especies estables, por lo que la polimerización de radicales libres se realiza en atmósfera inerte.

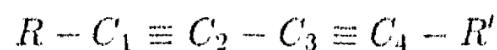
En muchos sistemas un polímero puede estar inactivo a la adición de monómero, pero activo en el sentido de que puede actuar (por un mecanismo diferente) como un agente de transferencia. Por lo general la polimerización por radicales libres da una mezcla de formas isoméricas, así como una distribución de pesos moleculares más amplia.⁽¹⁾

1.6) Polimerización de compuestos diacetilénicos.

En las últimas dos décadas, la investigación sobre los procesos de polimerización en diacetenos se ha incrementado, tanto en el campo químico como en el campo físico. La polimerización de diacetenos en solución es muy difícil, pues se necesita una distancia muy pequeña para que interactúen el dímero iniciador y el monómero diacetilénico, por lo que el rendimiento y el grado de polimerización son muy bajos, además el radical propagante entra en resonancia con los grupos diacetilénicos lo que estabiliza al radical y éste no polimeriza (Owaga, et al, ref. 4), por lo cual a éste tipo de compuestos se les puede decir que son agentes de transferencia de cadena degradantes, así que por los anteriores efectos los diacetenos no experimentan homopolimerización por radicales libres en solución.

En contraste, la polimerización en estado sólido de los diacetenos es más probable, ya que los monómeros diacetilénicos disustituídos y en forma de cristales son capaces de generar polímeros altamente conjugados, también cristalinos. La síntesis y reactividad de estos monómeros ha sido estudiada por Wegner [ref. 2] y recientemente por otros investigadores [ref. 5].

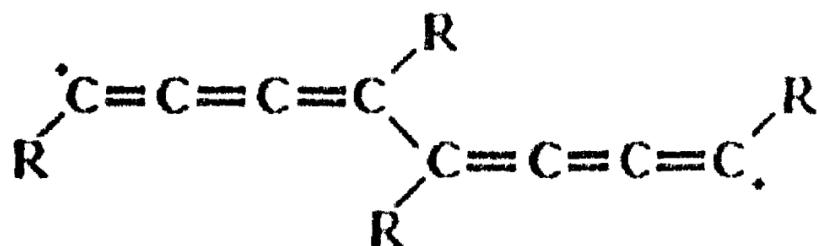
La polimerización en estado sólido de grupos diacetilénicos se lleva a cabo mediante una reacción de adición 1, 4, pues estos dienos conjugados presentan una estructura:



$R, R' = \text{sustituyentes}$

Donde el átomo de carbono C_1 se liga al átomo de carbono C_4 del monómero adyacente y así se forma un polímero altamente conjugado. En algunos casos los productos de reacción de los cristales con dimensiones macroscópicas, preservan el orden estructural de los cristales monoméricos.

Este tipo de reacción, adición 1, 4, nos lleva a dos posibles estados mesoméricos mostrados en la figura [1.2], los cuales se determinan por medio de espectroscopía óptica y difracción de rayos X. Además se observa la estructura del oligómero que se crea, el cual adquiere la forma **trans**, por lo que se obtiene así una cadena planar. Para iniciar la polimerización de diacetilenos se requiere de la formación de un dimero dirradical:



Este proceso es difícil pues requiere de energía de alrededor de 1 eV. Pues, la formación de enlaces, tanto para la iniciación como para la propagación de la cadena requiere de una rotación molecular, de las moléculas del monómero, sobreponiéndose a las fuerzas repulsivas de la red cristalina, lo cual prevee una barrera de energía adicional asociada con el proceso de iniciación. La energía para sobrepasar esta barrera puede ser suplida por calor, luz, fotones U.V. o radiación de energía alta.

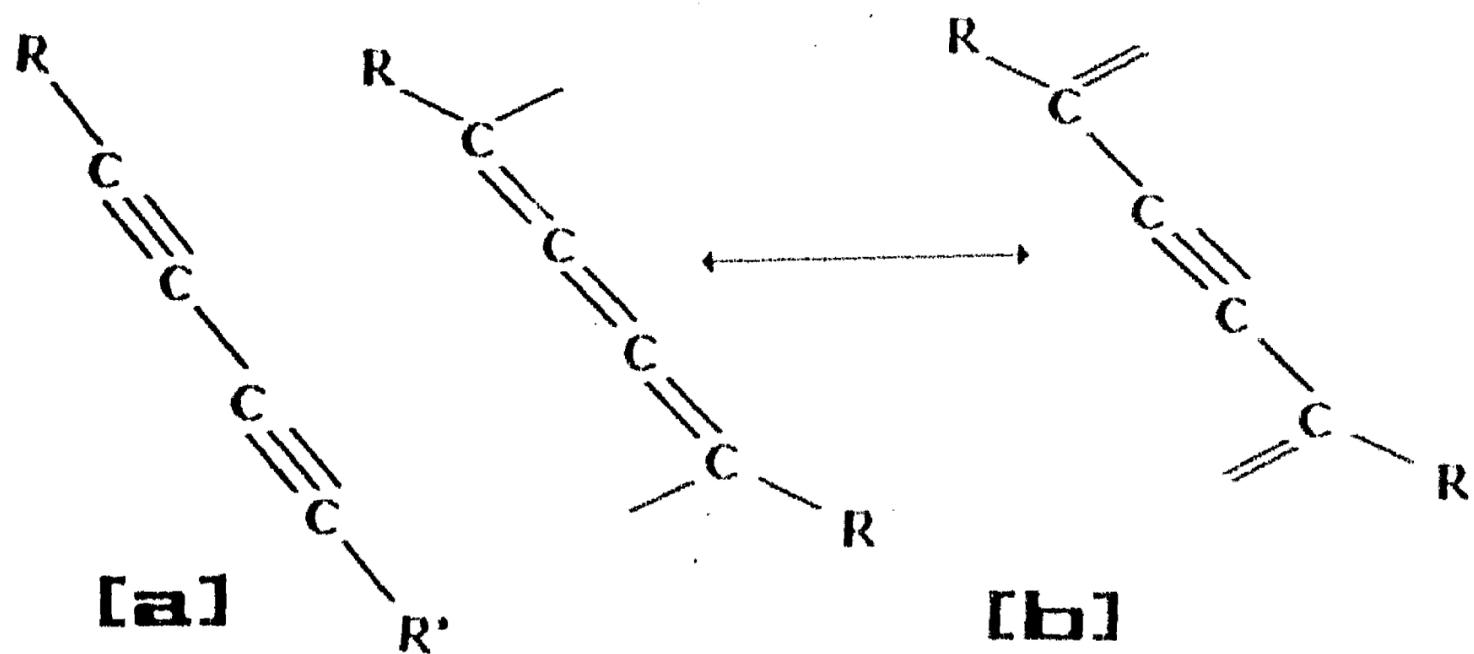


Figura 1.2) Estructura teórica del (a) monómero y (b) del oligómero.

Las reacciones en estado sólido siguen el principio de topoquímica, por lo que se puede formular lo siguiente:

a) La reacción de polimerización se realiza con un mínimo de movimiento atómico y molecular.

b) La ocurrencia de la reacción química y la estereoquímica de los productos de reacción, se determinan por la estructura del monómero en el cristal y por la posición de los grupos reactivos en las moléculas individuales.

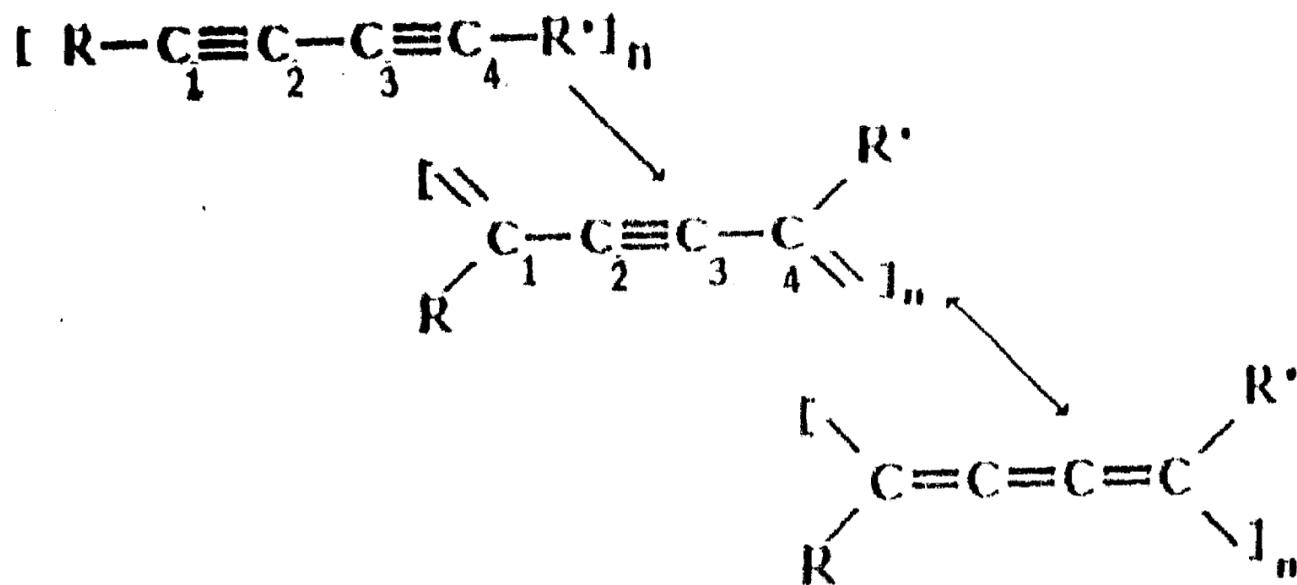
c) Se crean, dentro del cristal a partir del monómero, dos centros reactivos potenciales, que son orientados por medio de una pequeña rotación hacia otros monómeros vecinos.

d) El arreglo óptimo de las moléculas de monómero depende de los sustituyentes que se tienen.

e) Las condiciones óptimas se obtienen, por medio de la ausencia de un desplazamiento lineal de los centros moleculares.

f) Una tensión grande se debe a una polimerización no homogénea pudiendo conducir a una destrucción del cristal.

La polimerización de los diacetilenos se describe usualmente por medio de una ecuación de reacción:



en la cual se observa que la conjugación en el polímero es completa y hay un alineamiento en la cadena de éste.

En el mecanismo de reacción, los pasos individuales del proceso de polimerización, incluyen los diferentes intermediarios tanto en la reacción de iniciación (formación del dimer), así como en la subsecuente adición en la cadena polimérica o en la terminación de ésta. Este mecanismo puede ser descrito por tres series de estados intermediarios, que difieren por el número de radicales reactivos o por las cadenas terminales de carbenos: siendo primero la formación de dirradicales (**DR**), seguida de la formación de dicarbenos (**DC**) y por último la formación de carbenos asimétricos (**AC**). Además se obtiene una serie adicional que vendría siendo la de los oligómeros estables (**SO**), **ver tabla [1.1]**.

Consecuentemente la reacción de polimerización, puede ser seguida por medio de espectrometría **ESR**, pudiéndose así determinar la estructura y cinética de los intermediarios en el proceso de polimerización, en cada paso de las reacciones fotoquímicas o térmicas que se realizan, que a pesar de todo siguen la clásica partición de las reacciones individuales de los procesos de polimerización, siendo estos: la iniciación de la cadena, la propagación de ésta y las reacciones de terminación de la misma.

La mayoría de los trabajos sobre diacetilenos están centrados en la cinética y mecanismo de polimerización, ya que por técnicas experimentales (espectroscopia magnética y óptica) se puede obtener información sobre los pasos individuales que sigue cada reacción y los intermediarios envueltos en estos procesos.

Algunos polímeros conjugados, entre ellos los diacetilenos, presentan centros paramagnéticos con concentraciones que varían entre 10^{15} a 10^{20} espines electrónicos no apareados por gramo de muestra. Este paramagnetismo se puede atribuir a una propiedad fundamental de la macromolécula. La naturaleza real de estos centros aún no puede ser explicada, pues se carece de una muestra caracterizada totalmente, así como un conocimiento aproximado de su estructura incluyendo los defectos que presenta, la

caracterización y polimerización de los diacetilenos se sigue estudiando extensamente, en especial los estudios con ESR que proveen información sobre:

(a) La formación del radical en propagación, que son moléculas paramagnéticas y con vida larga en comparación con la frecuencia de las microondas que se usan en ESR.

(b) Centros paramagnéticos asociados con la cadena polimérica.

(c) La relevancia de la cinética de las reacciones con respecto a la importancia de la cadena en crecimiento durante el curso de la polimerización.

Con la información obtenida por medio de los espectros de ESR se puede identificar el centro magnético que interviene en un paso dado en el proceso de polimerización, determinando así el mecanismo y la cinética que sigue la reacción.^[2,3,5]

TABLA 1.1) ESTRUCTURA TEORICA DE LOS INTERMEDIARIOS EN LA REACCIÓN DE POLIMERIZACION DE LOS DIACETILENOS.

SIMBOLO ESPINES	ESTRUCTURA	NOTA CION CADENAS
-DR- DIRADICAL S=0, S*-1		BUTATRIENO n ≥ 2
-DC- DICARBENO S=0, S=1,2		ACETILENO n ≥ 7
-AC- CARBENO ASIMETRICO S=1		ACETILENO n ≥ 2
-SO- OLIGOMERO ESTABLE S=0		ACETILENO n ≥ 3

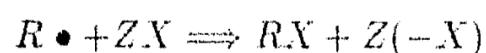
S* = Estado excitado

1.7) Interacción de radicales libres con otras especies químicas.

Algunos radicales libres sólo existen como intermediarios transientes, que se presentan durante los procesos de reacción. Para determinar su existencia, reactividad y otras características, se realiza por medio de su interacción con otros compuestos. Estas interacciones pueden ser reacciones que destruyen el radical o pueden dar lugar a otro radical más estable y con vida media más larga. Las reacciones que se pueden llevar a cabo son:

[1] Destrucción del radical:

[1.a] Desproporción (reacciones de abstracción de H_2 o de halógenos):



$ZX =$ MOLÉCULA ORGÁNICA CON H, CL, ÉTC.

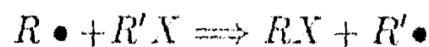
[1.b] Combinación:



$R \bullet, Z \bullet =$ Radical libre

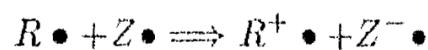
[2] Generación de otro radical:

[2.a] Transferencia:

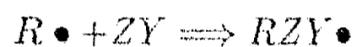


$R'H =$ MOLÉCULA DE AGENTE DE TRANSFERENCIA

[2.b] Transferencia electrónica:

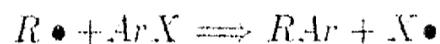


[2.c] Adición:

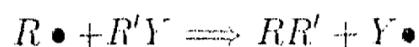


$ZY =$ MOLÉCULA MONOMÉRICA, $Y = H, Cl, \text{étc.}$

[2.d] Sustitución aromática:



[2.e] Desplazamiento:



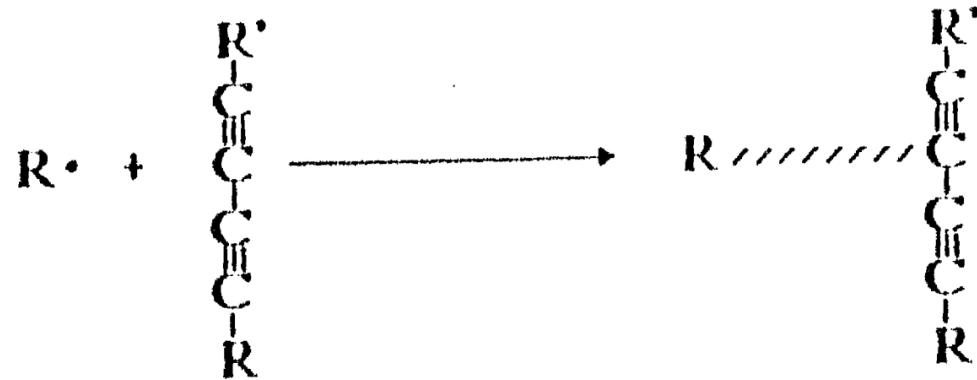
Los radicales de vida corta exhiben un amplio rango de reactividades que es determinado por la disposición a reaccionar bajo transferencia de radicales o por adición, por lo que el grado de combinación es probablemente muy similar y en solución se puede controlar por difusión. Aunque es muy difícil determinar la escala de reactividad de los radicales libres transientes con respecto a un estándar, si es posible determinar su reactividad relativa. Uno de los factores que intervienen en la reactividad es la delocalización del electrón no apareado del radical, el cual está dado por los factores como la compresión estérica y la polaridad que tiene el radical.

Para determinar estructuras, reactividades y otros factores se usan compuestos que interfieren con la reacción de adición en radicales transientes, formando radicales más estables, o sea, de mayor tiempo de vida para que sea más fácil su medición. Estos compuestos pueden contener grupos nitro, yodo, quinonas, oxígeno, azufre, étc. que pueden estar presentes en solución, o en una mezcla sólida o gaseosa.

Estas determinaciones por medio de interacciones de los radicales con otras especies químicas se realizan principalmente por medio de espectroscopía **ESR**.

Cuando se realiza una polimerización en solución, por radicales libres, con la presencia de grupos que contienen triples ligaduras (grupos alquinos o diacetilenos), éstos retardan o inhiben la polimerización, lo cual indica que los radicales en propagación interaccionan con los grupos diacetilenos o los grupos alquinos. En estudios previos

[ref. 4] se muestra, por medio de espectroscopía ESR, que las cadenas en propagación son temporalmente atrapadas por éstos grupos. Cuando los monómeros vinílicos son altamente reactivos la polimerización por radicales en solución se inhibe totalmente, debido a que el radical propagante es atrapado por los grupos con triple ligadura:



causando un decremento tanto en la velocidad como en el grado de polimerización.

Si el grado y la velocidad de polimerización disminuyen cuando se incrementa la concentración de los grupos con triples ligaduras, entonces esto hace que la reacción de propagación compita con el incremento del atrapamiento de radicales.^[4,8,9,10,11,12,13]

CAPITULO II
EQUIPO Y METODOS
EXPERIMENTALES

2.1) Síntesis de los compuestos diacetilénicos.

Las interacciones que se requieren estudiar son las que presentan los monómeros vinílicos con los grupos diacetilénicos, pero como éstos últimos compuestos no se pueden conseguir en forma comercial; debido a su inestabilidad con la luz y el calor, ya que se descomponen rápidamente o sufren alteraciones en su estructura por ser muy reactivos, es necesario sintetizarlos. Los difenildiactilenos que se sintetizaron son: 1,4-(di-*p*-metoxifenil)butadiino [MPB], 1,4-difenil-butadiino [DPB], 1,4-(di-*p*-metoxicarbonilfenil) butadiino [CPB] y 1,4-(di-*p*-nitrofenil)butadiino [NPB] (fig. 2.1)^[17,19].

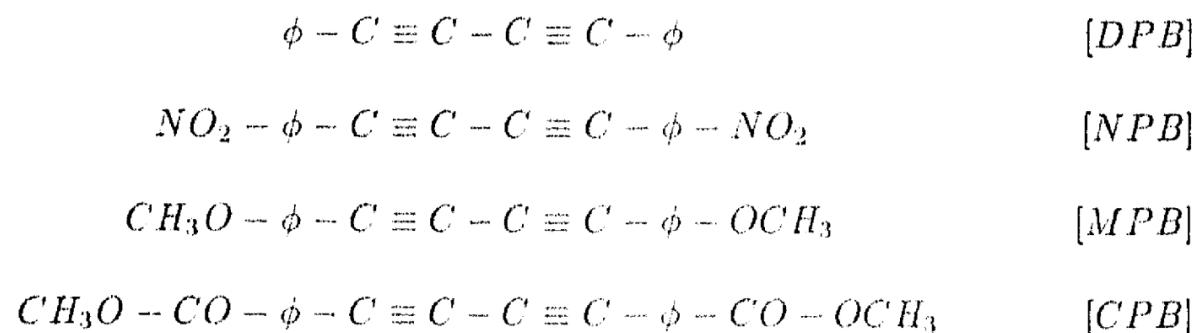


Figura 2.1) Estructura de los difenildiactilenos

2.1.1) Síntesis del *p*-metoxifeniletino (acetileno terminal).

En un matraz de fondo redondo, con agitación magnética, se añade una cantidad conocida (~ 0.25 moles) del ácido 4-metoxicinámico y aproximadamente 200 ml de

tetracloruro de carbono $-CCl_4-$ (en el cual el ácido no es soluble); posteriormente se agrega bromo $-Br_2-$ disuelto en CCl_4 , hasta que se observe que no existe decoloración del Br_2 . Se deja con agitación por $\sim 20hr$, vertiéndose posteriormente la mezcla de reacción en un vaso de precipitados. Al término de este tiempo se deja evaporar un poco de solvente hasta que hay precipitado. El precipitado obtenido se filtra y se lava con CCl_4 (frío), $CHCl_3$ o con CH_2Cl_2 para quitar el bromo remanente. Se purifica por medio de recristalización en $CHCl_3$, obteniéndose el ácido 1-(4'-metoxifenil)-1,2-dibromo-propiónico, con punto de fusión de $150^{\circ}C$ y el espectro IR se muestra en la

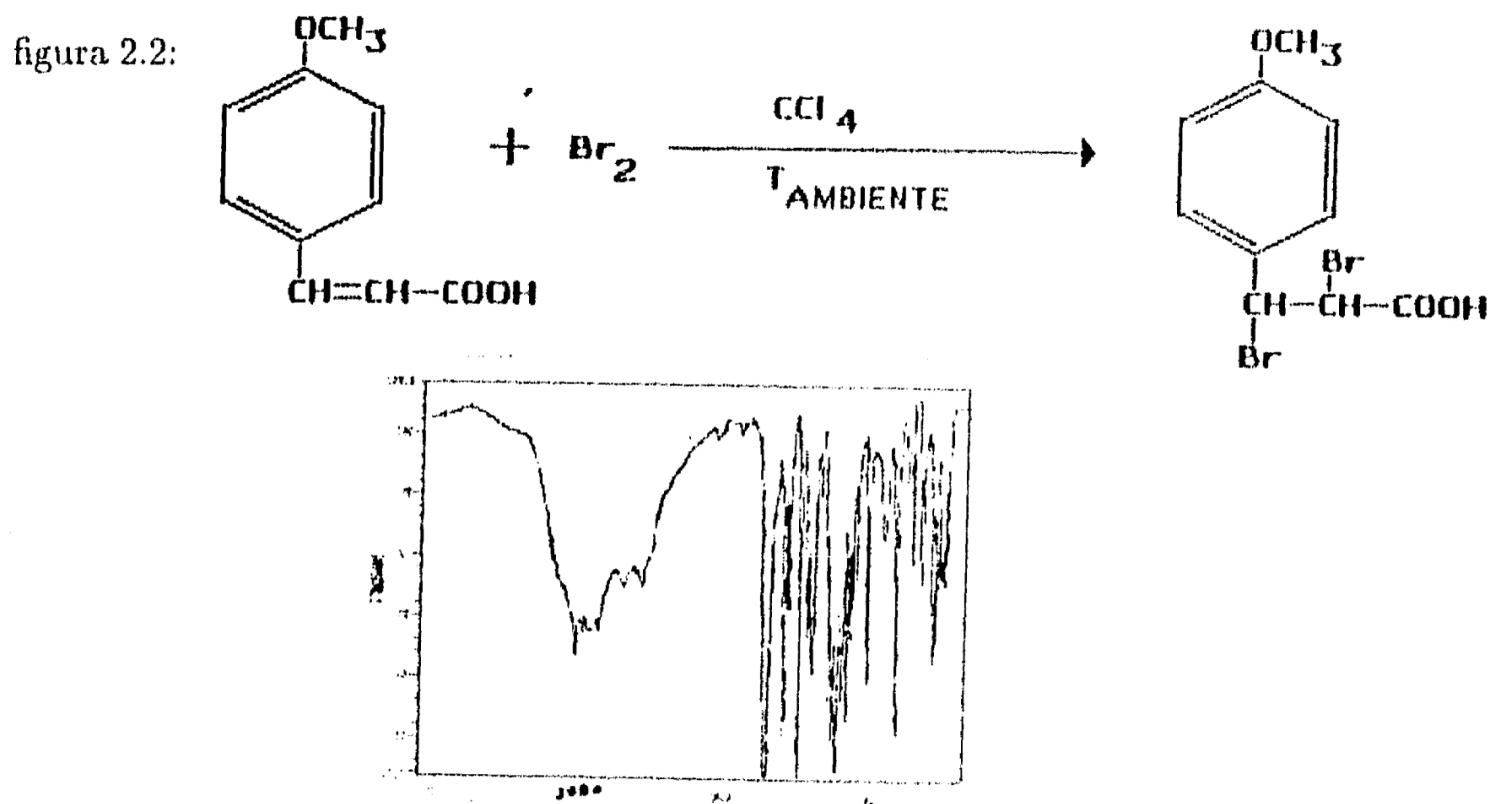


Figura 2.2) Espectro I.R. del ácido 1-(4'-metoxifenil)-1,2-dibromo-propiónico

El compuesto bromado se coloca en un matraz de bola agregándose un volumen conocido de H_2O , con agitación constante, además se añaden unas gotas de una disolución de fenoftaleina ($0.1g/10ml$ de etanol), se calienta entre $78-80^{\circ}C$ y se agrega una disolución 1 M. de NaOH poco a poco hasta obtener un color rosa persistente. Se deja reaccionar por espacio de 5 hr. y el precipitado que se obtiene se decanta y filtra; se disuelve con éter, lavandose con agua para quitar el exceso de NaOH, se seca con $MgSO_4$ (anhidro) se filtra y se deja evaporar, sin llegar a sequedad, los cristales obtenidos se purifican

por recristalización en una mezcla hexano-éter. El compuesto que se obtiene es el 1-bromo-2-(p-metoxifenil)-eteno, con p.f. de 47°C y el espectro I.R. se muestra en la figura 2.3:

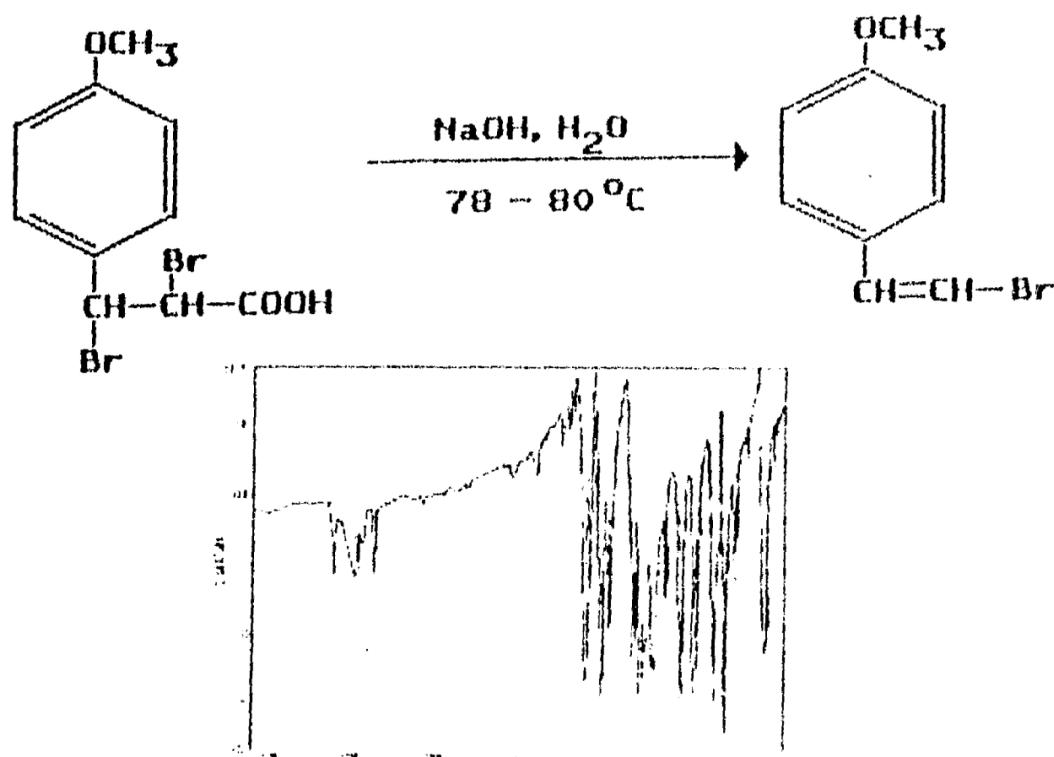


Figura 2.3) Espectro I.R. del 1-bromo-2-(p-metoxifenil)-eteno

Con el compuesto monobromado obtenido de la reacción anterior se prepara una solución con THF, la cual se añade posteriormente para formar la mezcla de reacción final; a una mezcla de reacción inicial preparada de la siguiente manera: en un matraz redondo con atmósfera inerte, se vierte THF (seco) manteniendo una temperatura de 0°C con baño agua-hielo, enseguida se agrega butilamina -agitando constantemente- y con la ayuda de una jeringa se añade una solución de butil-litio (BuLi en hexano) en forma muy lenta, para evitar el exceso de calor y gas que se produce. Al finalizar la adición del BuLi se deja agitando por unos minutos y se comienza a agregar la solución del 1-bromo-2-(p-metoxifenil)-eteno, muy lentamente, al terminar la adición de esta solución se retira el baño de hielo. La mezcla de reacción se deja agitando por toda la noche, la reacción que se realiza se puede seguir por medio de cromatografía en placa fina. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla se vierte en agua y se extrae el producto obtenido con éter. Las fracciones étereas se secan con MgSO_4 y se destilan a presión

reducida para purificar el acetileno terminal, tiene un p.f. de 29^oC y su espectro I.R. se muestra en la figura 2.4:

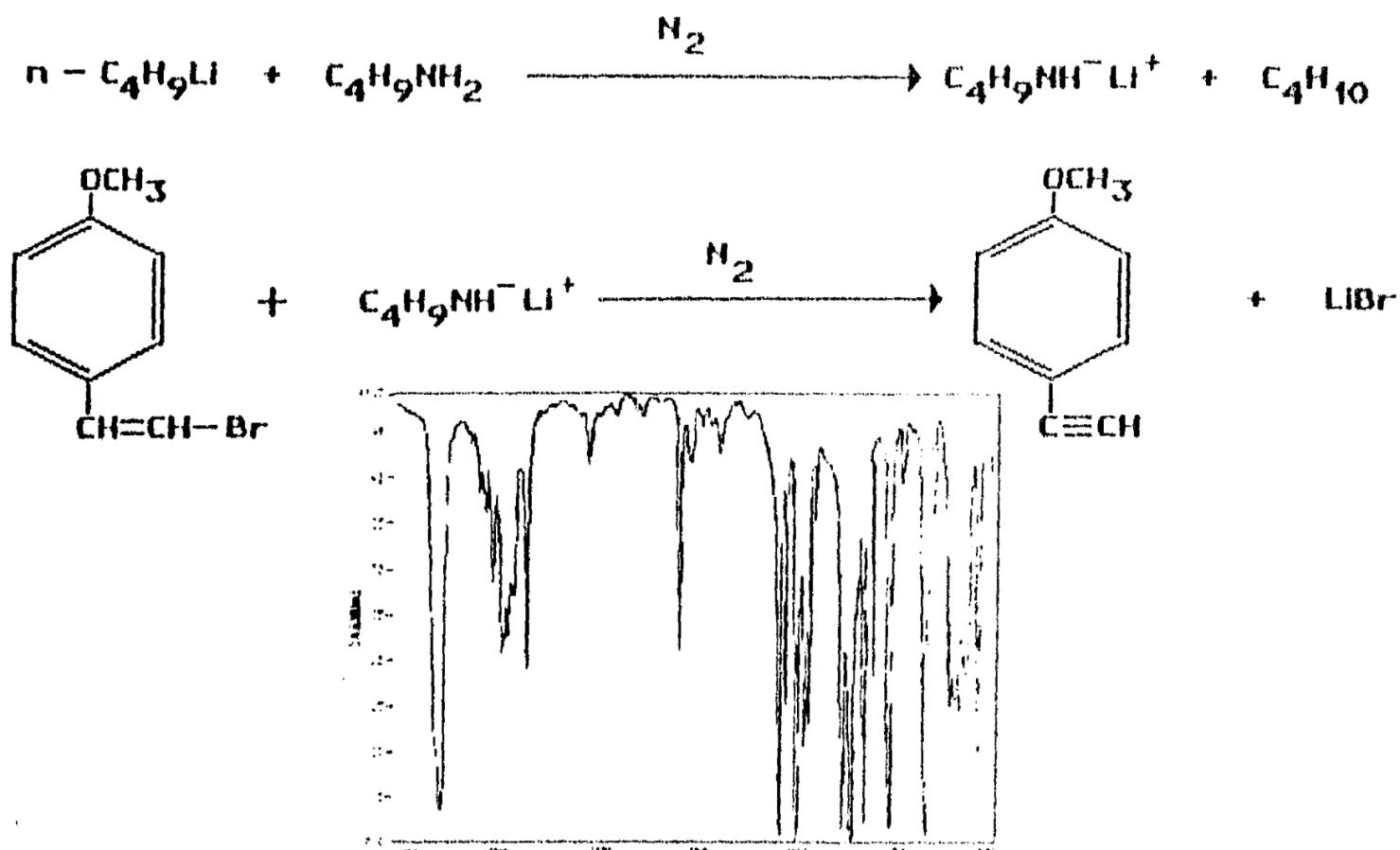


Figura 2.4) Espectro I.R. del p-metoxifeniletino

2.1.2) Síntesis del difenildiacetileno.

Partiendo del acetileno terminal, obtenido en la reacción anterior, por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo se puede sintetizar el difenildiacetileno. En un matraz de 2 bocas se coloca el acetileno terminal agregando $CuCl$ como catalizador, piridina y metanol como solvente. Se deja con agitación por aproximadamente 24 hr., bajando el producto que se forma en las paredes del matraz con H_2O , posteriormente se burbujea O_2 vigorosamente por 40 hr. La solución que se obtiene difiere en color de la solución inicial, para parar la reacción se añade HCl en concentración 2 N, seguida de una extracción con éter y si hay precipitado se filtra y lava con agua y éter. El extracto de éter se seca con $MgSO_4$ y se evapora, con p.f. de 138^oC y el espectro I.R. se muestra en la figura 2.5:

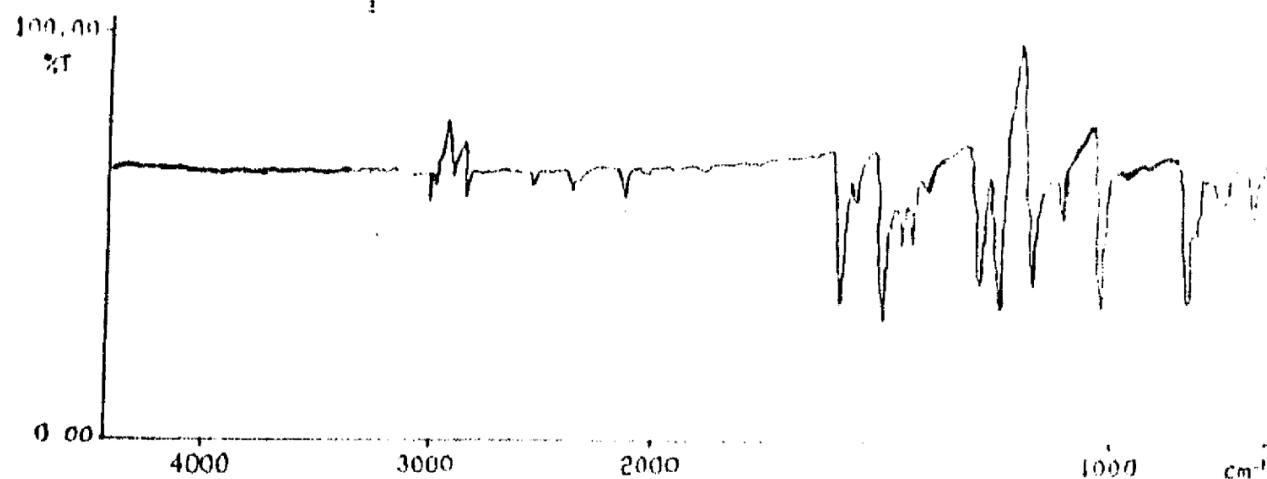
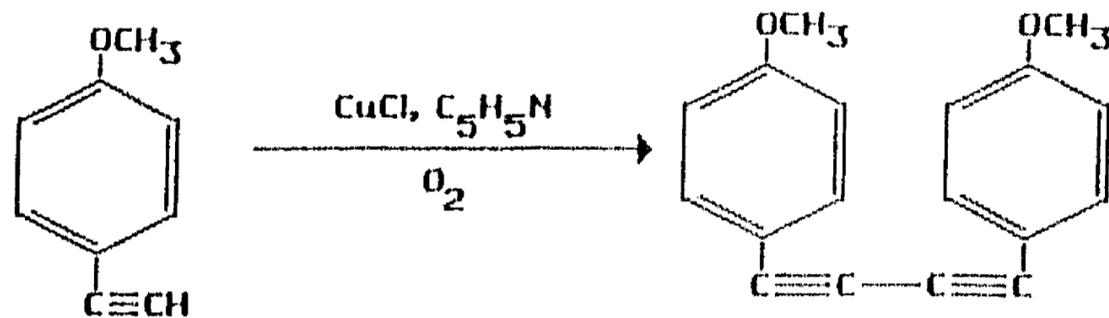


Figura 2.5) Espectro I.R. del Di-(p-metoxifenil)butadiino

2.2) Purificación de monómeros vinílicos y del iniciador de radicales.

Los monómeros vinílicos que se encuentran en forma comercial, como el estireno, metilmetacrilato, acrilonitrilo, acetato de vinilo, etc., contienen un inhibidor para evitar que polimericen durante su almacenaje y transporte. Por lo que es necesario eliminar este inhibidor, para así poder obtener mejores resultados en la polimerización. La purificación de este tipo de monómeros se lleva a cabo por medio de una destilación a presión reducida, evitando con esto un calentamiento excesivo que puede producir una reacción de polimerización; durante la destilación se elimina la primera fracción que destila mientras aumenta la temperatura y se conserva la fracción que destila a una temperatura fija, terminada la destilación el monómero se guarda en un frasco sellado y en refrigeración hasta su uso.

El iniciador que se usa para la polimerización es el **AIBN**, azo-bis-isobutironitrilo,

el cual se purifica por medio de recristalización en metanol: al metanol caliente se le añade **AIBN** hasta obtener una solución saturada. La cual se filtra, teniendo cuidado de que la solución se mantenga caliente, para eliminar las impurezas del **AIBN**. Mientras se enfría el metanol el **AIBN** se va precipitando, éste precipitado se filtra y se seca al vacío, guardándolo en frascos sellados y en refrigeración.

2.3) Estudio de la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de difenildiacetilenos por espectroscopía ESR.

El estudio que se realiza es la interacción que sucede durante la polimerización por radicales libres, de los monómeros vinílicos con los difenildiacetilenos, en este caso se usó: **metilmetacrilato (MMA)**, **etilmetacrilato (EMA)** y **butilmetacrilato (BMA)**. Para realizar este estudio es necesario preparar soluciones de los diferentes monómeros vinílicos con concentración 0.03 M de cada difenildiacetileno y 0.02 M del iniciador. Hechas las soluciones se colocan en colidas de cuarzo para **ESR**, que presentan las siguientes características: son tubos de cuarzo sellados por un extremo con 2.5 mm i.d. y 13 cm de altura, a los cuales solo se les añade 0.3 ml de las soluciones preparadas. Posteriormente se desgasifican en una línea de vacío por medio de un proceso repetido de congelamiento-descongelamiento y se sellan a vacío, eliminando con esto el aire disuelto que se encuentra en la solución.

Preparadas las muestras se polimerizan colocándolas en un baño con temperatura controlada a $70^{\circ}C$ y se van retirando a diferentes tiempos de polimerización, inmediatamente se congelan por inmersión en nitrógeno líquido, se descongelan para su lectura a temperatura ambiente en un equipo **VARIAN EPR Spectrometer Serie Century modelo E-112**, obteniéndose el espectro en la **banda X** con una frecuencia de modulación de 100

kHz y ganancia variable dependiendo de los sistemas en estudio. Una vez obtenido el espectro ESR de las muestras a los diferentes tiempos de polimerización se calcula: **a]** el número de radicales libres de cada muestra, **b]** La concentración de radicales libres en *moles/litro* y **c]** el *factor g* del sistema.

2.4) Estudio de la interacción de los difenildiacetilenos con un radical libre estable.

Para conocer mejor la forma en que interaccionan los compuestos diacetilénicos con los monómeros vinílicos, es necesario conocer como interacciona un compuesto que genere radicales libres de vida media grande, como el de *difenilpicrilhidrazina* (**DPPH**), con compuestos que presenten triples enlaces **carbono-carbono** conjugados. Por tanto es necesario realizar un estudio de la interacción de los difenildiacetilenos con el **DPPH** en fase sólida; el cual se realiza con mezclas que se preparan de la siguiente manera: se disuelven en diclorometano $5.06 * 10^{-4}$ mM de **DPPH** con 1 g del difenildiacetileno, $1.012 * 10^{-3}$ mM de **DPPH** con 1 g del difenildiacetileno y $5.06 * 10^{-3}$ mM de **DPPH** con 1 g del difenildiacetileno. Para obtener la mezcla sólida, se deja evaporar el solvente rápidamente hasta sequedad en un desecador a vacío y posteriormente se muele para obtener una mezcla sólida homogénea.

Estas mezclas sólidas se colocaron en celdas de cuarzo para ESR, de 2.5 mm i.d. con 13 cm de longitud para su lectura por ESR, con peso promedio de 0.03 g de la muestra sólida. Las celdas se desgasifican a vacío durante 40 minutos y se sellan, el estudio se realiza con un equipo JEOL ESR Spectrometer modelo JES-RE3X con una cavidad de banda X universal JEOL modelo ES-UCX2 acoplada a un sistema de temperatura variable JEOL modelo ES-DVT1, a diferentes temperaturas; las muestras se calientan

dentro del equipo ESR hasta $5^{\circ}C$ antes del punto de fusión del difenildiacetileno que se este usando ($125^{\circ}C$ para el DPB y $195^{\circ}C$ para el CPB). A cada espectro se le determina la cantidad de radicales así como su *factor g*.

El estudio de la interacción que sucede entre los difenildiacetilenos y el DPPH también se lleva a cabo por medio de espectrometría U.V. Para este estudio primero se realiza una curva de calibración con soluciones de DPPH en benceno, las concentraciones usadas en la curva van de $100\mu g/ml$ ($2.53 * 10^{-4} M$) a $1\mu g/ml$ ($2.53 * 10^{-6} M$), la lectura de la densidad óptica que se registra en el espectrómetro se realiza a una longitud de onda determinada ($\lambda = 359 \text{ nm}$), posteriormente se preparan soluciones en matraces aforados de 5 ml con las muestras usadas en el estudio con ESR, las lecturas se toman a la misma longitud de onda para determinar la concentración de DPPH presente en las diferentes muestras.

Otro estudio que se realiza para verificar que la interacción entre el DPPH y los compuestos diacetilénicos y que no es una reacción química, según lo observado por espectroscopía ESR y por espectroscopía U.V.-VIS., es por titulación, la cuál lleva a cabo a diferentes temperaturas ($20^{\circ}C$ y $60^{\circ}C$), de soluciones en benceno ($2.5 * 10^{-3} M$ para $20^{\circ}C$ y $4 * 10^{-3} M$ para $60^{\circ}C$) del difenildiacetileno (DPB) con soluciones en etanol ($1.012 * 10^{-7} M$ para $20^{\circ}C$ y $2.53 * 10^{-7} M$ para $60^{\circ}C$) del DPPH, usando una bureta calibrada de 10 ml y un baño con control de temperatura. Con esto determinamos la cantidad de DPPH que interacciona con una cantidad conocida de los difenildiacetilenos partiendo de un volumen con concentración conocida de ambos y así poder calcular la cantidad de radicales por mol del difenildiacetileno.

2.5) Cálculo de la concentración de radicales y determinación del *factor g*.

El cálculo de la cantidad de radicales de cada muestra se lleva a cabo por medio de una Doble integral numérica de la primera derivada de la curva de resonancia con la ecuación^[20]:

$$A = \int_{H_A}^{H_B} dH \int_{H_A}^H dH' S(H')$$

donde H_A y H_B son la parte inicial y final de la curva de resonancia, respectivamente, y $S(H')$ es el valor de la absorción en el campo H' . La concentración de radicales libres se mide por comparación con un cristal calibrado de $NaCl : Mn^{+2}$ (**la calibración del cristal se realiza por medio de espectroscopía de absorción atómica**), el espectro de este cristal se debe tomar en las mismas condiciones que el de los sistemas en estudio. La determinación del factor g del sistema, se puede realizar por medio del factor g del cristal de $NaCl : Mn^{+2}$, ya que se presenta una diferencia en el campo magnético entre la posición del centro del espectro de los sistemas en estudio y la posición del centro del espectro del estándar (ΔH), y con la ecuación:

$$g_d = g_c - \frac{\Delta H}{H} g_c$$

$g_d =$ *factor g* de la muestra desconocida

$g_c =$ *factor g* de la muestra conocida

$H =$ campo magnético externo

obtenemos el *factor g* de los sistemas en estudio, pero también se puede determinar por medio de la ecuación:

$$g_d = \frac{h\nu}{\beta_e H}$$

siempre y cuando conozcamos con exactitud la frecuencia de la microonda.

La interacción entre los difenildiacetilenos y el DPPH que se determina por espectrometría U.V.-VIS. se realizó con un equipo Perkin-Elmer UV-VIS Spectrophotometer modelo 553 FastScan, con el cual se toma la lectura de densidad óptica a una longitud de onda de **359 nm** y por medio de un ajuste lineal de la gráfica de la curva de calibración obtenemos:

$$D.O. = const. + (coef. * [DPPH]_M)$$

donde los valores son $const. = 0.066731$ y $coef. = 7654.29$, reorganizando la ecuación anterior obtenemos:

$$[DPPH]_M = \frac{D.O. - 0.066731}{7654.29}$$

donde $[DPPH]_M$ es la concentración molar del DPPH que no interacciona con los difenildiacetilenos y para conocer la concentración en $\mu g/g$ del DPPH que se detecta por medio de este método usamos la ecuación:

$$[DPPH]_{\mu} = \frac{[DPPH]_M * 100 \mu g/ml * 5ml}{2.53 * 10^{-4} M * PESO DE LA MUESTRA}$$

donde $[DPPH]_{\mu}$ es la concentración en $\mu g/g$ del DPPH detectado.

Para conocer la concentración en moles del DPPH que interacciona con los difenildiacetilenos se usa la ecuación:

$$[DPPH]_{INTER.} = \frac{([DPPH]_0 - [DPPH]_{\mu}) * 10^{-6}}{PESO MOLECULAR DPPH} * PESO MOLECULAR DA$$

donde $[DPPH]_0$ es la concentración inicial del DPPH, $[DPPH]_{INTER.}$ es la cantidad en moles de DPPH por mol de difenildiacetileno y DA es difenildiacetileno, la cantidad de radicales por mol de DA se calcula multiplicando esta última cantidad por el NÚMERO DE AVOGADRO ($6.0221367 * 10^{23}$):

$$[Rad\bullet] = [DPPH]_{INTER.} * N_A$$

donde $[Rad\bullet]$ es la cantidad de radicales y N_A el número de avogadro.

El cálculo de la cantidad de radicales por mol del difenildiacetileno que se determina por TITULACIÓN se realiza de la siguiente manera: **1]** se calcula la cantidad en moles que se usarón de los reactivos interaccionantes.

$$[\text{REACT.}]_M * \text{VOL. USADO} = \text{CANTIDAD DE REACT. EN MOLES}$$

2] se dividen la cantidad de DPPH entre la cantidad de DA y el resultado se multiplica por el NÚMERO DE AVOGADRO para obtener la cantidad de radicales por mol de difenildiacetileno.

$$[\text{Rad}\bullet] = \frac{\text{CANTIDAD EN MOLES DPPH}}{\text{CANTIDAD EN MOLES DA}} * \text{NÚMERO DE AVOGADRO}$$

2.6) Interpretación del espectro de ESR.

Conociendo la amplitud de la señal, la amplitud de la línea, la amplitud de cada intervalo de líneas y las divisiones hiperfinas que presenta el espectro de ESR se puede conocer la estructura del radical libre. La concentración de radicales es obtenida por la comparación de los datos encontrados por la doble integración de la primera derivada de la curva de absorción de los espectros ESR de una muestra estándar con la de la muestra problema. También se puede determinar el tiempo de vida media del radical; esté método consiste en determinar la concentración del radical a diferentes tiempos. Y con el ensanchamiento o adelgazamiento de las líneas del espectro ESR saber si hay interacción o no de los radicales, ya sea con otro compuesto o dentro de la misma molécula. Además de poder determinarse otras constantes de reacción como: la constante de iniciación, propagación, etc.

2.7) Cálculo de las constantes de transferencia de cadena degradativa o de interacción para diferentes sistemas monómero-difenildiacetileno

En un estudio anterior (**parte 2.3**) se determinó que en la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de difenildiacetilenos, el peso molecular del polímero se ve afectado por la presencia de este tipo de compuestos durante la polimerización; en este caso el peso molecular disminuye conforme se aumenta la concentración del difenildiacetileno, así como por los sustituyentes que el difenildiacetileno presenta. Por tanto es necesario conocer la magnitud de esta constante para determinar si estos compuestos inhiben la polimerización y si se forma a partir de ellos un nuevo polímero.

En éste estudio de la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de los difenildiacetilenos no fué posible su realización por el método de espectroscopía **ESR**, ya que la formación y cantidad de radicales libres obtenidos durante la polimerización se encuentra por debajo del umbral de detección del equipo **ESR**, por tanto se usó un método alternativo; que consiste en preparar soluciones de monómero vinílico, conteniendo diferentes concentraciones de difenildiacetileno y la misma concentración de un iniciador térmico de la reacción de polimerización. Posteriormente se polimerizan a una temperatura determinada y diferentes tiempos, luego la mezcla de reacción se precipita y se purifica, calculando el grado de conversión por métodos gravimétricos. A partir de este y del peso molecular del polímero obtenido se calcula la constante de transferencia de cadena degradativa^[1]. Los monómeros usados fueron: METILMETACRILATO (**MMA**), ESTIRENO (**St**), METACRILONITRILO (**MAN**), ACRILATO DE ETILO (**AE**) Y CLORURO DE VINILIDENO (**VCl₂**).

Las soluciones de polimerización para este estudio se prepararon con 5 ml del monómero conteniendo 0.02 M de **AIBN** y cuatro diferentes concentraciones del dife-

nildiacetileno, excepto con el acrilato de etilo (**AE**) en este caso se uso una solución de 10 ml 1:1 con benceno conteniendo 0.02 M de **AIBN** y cuatro concentraciones diferentes de difenildiacetilenos, las cuales se colocaron en tubos pyrex con 1.55 cm de diametro y 15 cm de longitud para formar ampollitas; los sistemas fueron desgasificados por un proceso repetido de congelamiento-descongelamiento, y cada tubo fue sellado a vacío. Después del tiempo requerido para la polimerización, el contenido de cada ampollita se precipita en su no solvente (**MMA**, **AE**, **MAN** Y **ST** EN **metanol** Y EL **VCL₂** EN **hexano**), el polímero precipitado se filtró, se lavó con el no solvente y se seco a vacío. La purificación del polímero se relizó mediante su disolución en el solvente adecuado y su reprecipitación. La razón de conversión fue calculada gravimétricamente de la cantidad de polímero obtenido.

Una vez que se determinan los pesos moléculares por medio de GPC: se calcula el **grado de polimerización** por medio de la ecuación⁽¹⁾:

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n(\text{polímero})}{P.M.(\text{monómero})}$$

posteriormente se calcula el inverso del grado de polimerización ($1/\bar{X}_n$) que se gráfica contra la razón de concentraciones del difenildiacetileno y del monómero ($[T]/[M]$), y de la pendiente de la recta se obtiene la **CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA DEGRADATIVA**, la cual se obtiene también por la ecuación:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + \sum C_T \frac{[T]}{[M]}$$

donde **[T]** es la concentración del difenildiacetileno, **[M]** la concentración del monómero y C_T la constante de transferencia de cadena, que es diferente para cada mezcla de monómero-difenildiacetileno.

2.8) Caracterización de los polímeros obtenidos.

La caracterización de los polímeros obtenidos se realizó determinando su peso molecular, su pureza por medio de espectroscopía I.R. y U.V.-VIS. También se determina por estos métodos si el polímero vinílico presenta moléculas de los difenildiaceilenos usados formando parte de su estructura, o sea que reaccionaron con los radicales libres vinílicos.

Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados por medio de Cromatografía GPC, con un cromatógrafo HPLC VARIAN modelo 9002 con una columna MicroPak TSK *GMH*₆, acoplada aun detector VARIAN de Índice de Refracción modelo RI-4 y con un integrador VARIAN modelo 4400 con el programa GPCplus/CJ. La caracterización de los polímeros por espectroscopía I.R. es principalmente para determinar grupos funcionales, pureza de polímero así como su posible estructura. En este caso tratamos de verificar que los grupos difenildiaceileno no se incorporen al polímero durante la reacción de polimerización. Los espectros I.R. se obtuvieron con un equipo Perkin-Elmer Spectrophotometer I.R. modelo 1600 Series FTIR. La caracterización por espectroscopía U.V.-VIS. se realizó con un equipo Perkin-Elmer UV-VIS Spectrophotometer modelo 553 FastScan con un registrador Perkin-Elmer modelo R100A acoplado, para determinar la pureza del polímero.

CAPITULO III
RESULTADOS Y
CONCLUSIONES

3.1) Análisis de Resultados.

3.1.1) Estudio de la polimerización por espectroscopía ESR.

En la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, la velocidad y el grado de polimerización varían al adicionar algún aditivo. Algunos de estos compuestos pueden impedir que el radical vinílico propagante siga reaccionando, con lo cual podemos decir que el aditivo agregado es un agente de transferencia de cadena degradativa, pues se asume que existe una reacción química, entre el radical propagante y el aditivo, con la cual podemos determinar la constante de transferencia. En otros casos la velocidad y el grado de polimerización se ven afectados pero no existe reacción química, por tanto no hay formación de enlaces o de radicales. Lo cual nos indica que el radical vinílico propagante es atrapado temporalmente por el aditivo, en este caso los difenildiacetilenos, pudiéndose así obtener el espectro ESR a temperatura ambiente, por lo que podemos indicar que existe una interacción entre los radicales propagantes y los grupos difenildiacetilénicos durante la polimerización.

Los efectos causados en los radicales terciarios del metil metacrilato usado se observa en las **figuras** 3.1 y 3.2; las cuales nos indican que la magnitud de la velocidad de polimerización decrece dependiendo del tipo de sustituyente que presenten los difenildiacetilenos. Para los sustituyentes aceptores de electrones es más prominente el

efecto de retardo, en cambio para los sustituyentes donadores de electrones el efecto es menor, aproximándose a la velocidad de polimerización del sistema monómero-iniciador conforme el sustituyente tenga mayor tendencia a ser donador de electrones.

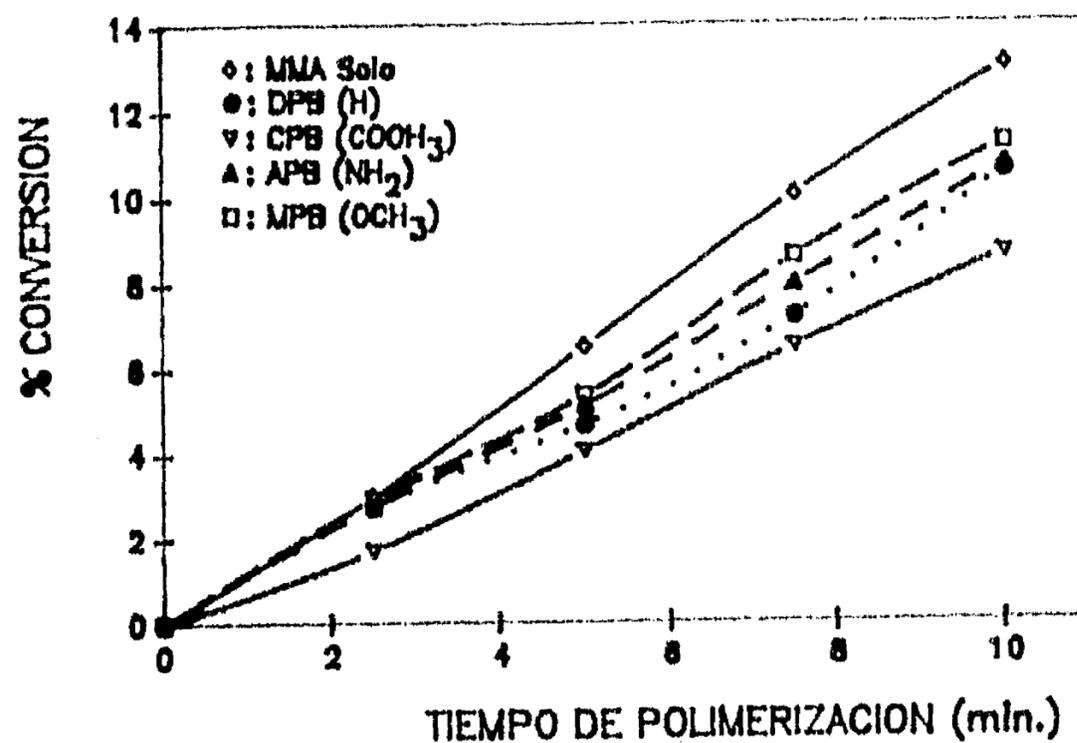


Figura 3.1) Efectos de los difenilbutadienos sobre la polimerización del MMA:ETAPA INICIAL.

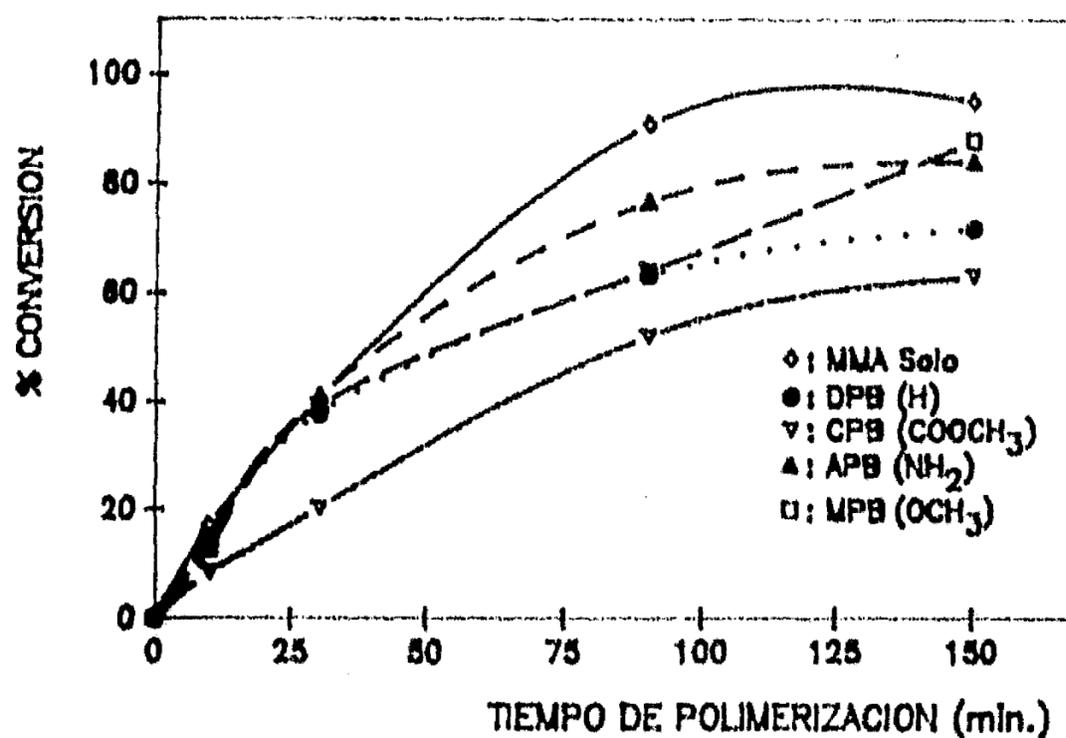


Figura 3.2) Efectos de los difenilbutadienos sobre la polimerización del MMA:REGIÓN DE ALTA CONVERSIÓN.

Lo mismo sucede para los demás metacrilatos usados como el EMA y el BMA en la región de alta conversión, figuras 3.3 y 3.4. Aunque en estos casos otro factor importante que interviene durante la polimerización es el tamaño de la molécula del monómero vinílico pues se presenta un impedimento estérico, lo cual se debe a que los grupos alquilo de los compuestos metacrilato al ser de mayor tamaño ($n \geq 2$, $n = -CH_2-$) impiden que se de un mayor acercamiento entre el radical polivinílico en crecimiento y los difenildiacetilenos, por lo tanto se observa una velocidad de polimerización mayor hasta poco antes del 50% de conversión, en comparación que con el caso del MMA. Posteriormente esta velocidad disminuye hasta llegar a estar en equilibrio, que puede ser debido al aumento en la viscosidad en el medio de reacción, puesto que la cantidad de polímero que se forma no aumenta significativamente a mayor tiempo de polimerización y por tanto la conversión no aumenta en forma considerable después de este punto.

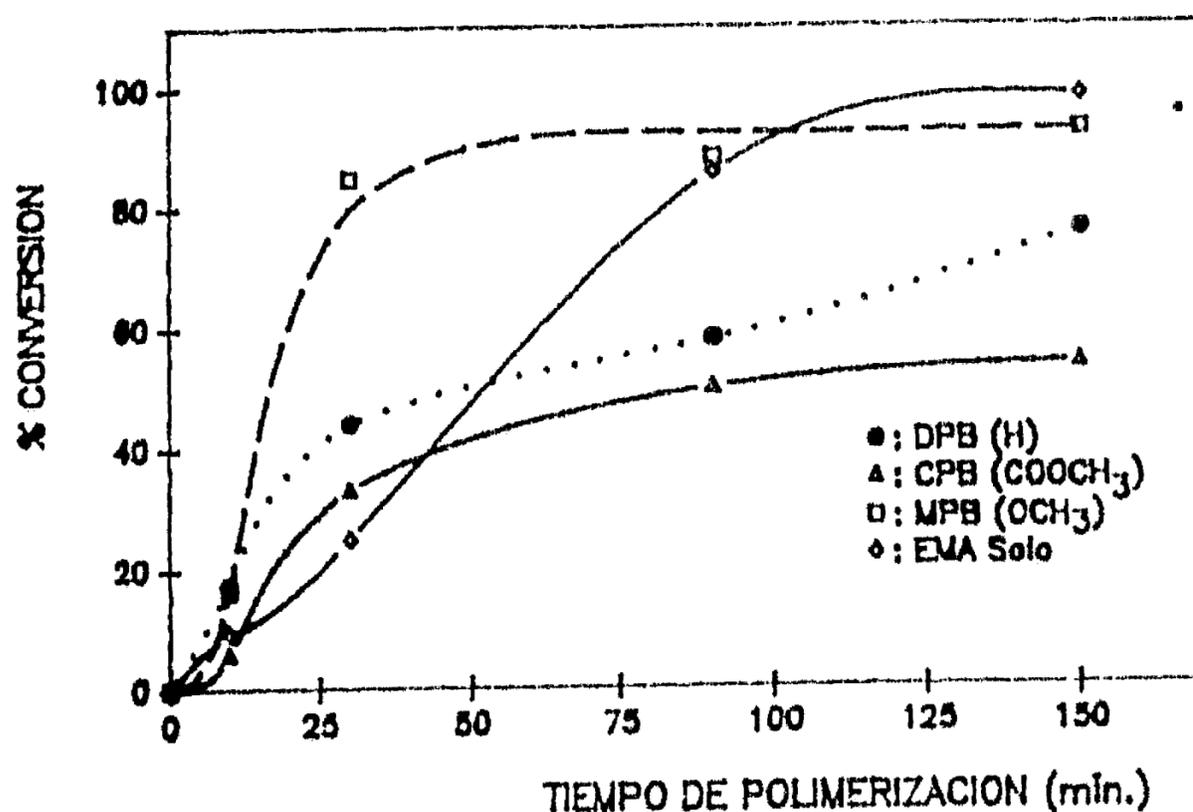


Figura 3.3) Efectos de los difenilbutadienos sobre la polimerización del EMA:REGIÓN DE ALTA CONVERSIÓN.

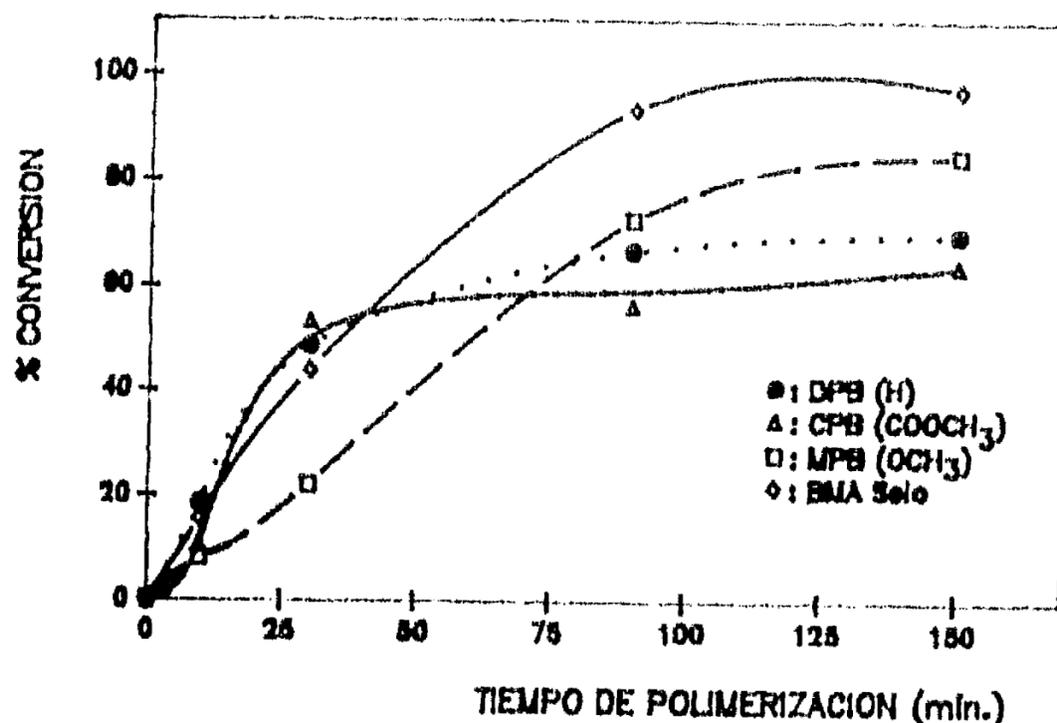


Figura 3.4) Efectos de los difenilbutadienos sobre la polimerización del BMA:REGIÓN DE ALTA CONVERSIÓN.

El efecto de los difenildiácetileno sobre el peso molecular obtenido durante la polimerización del MMA (figuras 3.5 y 3.6), es la tendencia a disminuir el peso molecular del polímero dependiendo del aumento del carácter donador de electrones que presentan los sustituyentes, pues entre menor sea este carácter o tenga un carácter de aceptor de electrones el peso molecular disminuye considerablemente, como vemos que sucede con el CPB pues se observa que el peso molecular, que se obtiene durante la polimerización de MMA en su presencia, permanece constante en la REGIÓN DE ALTA

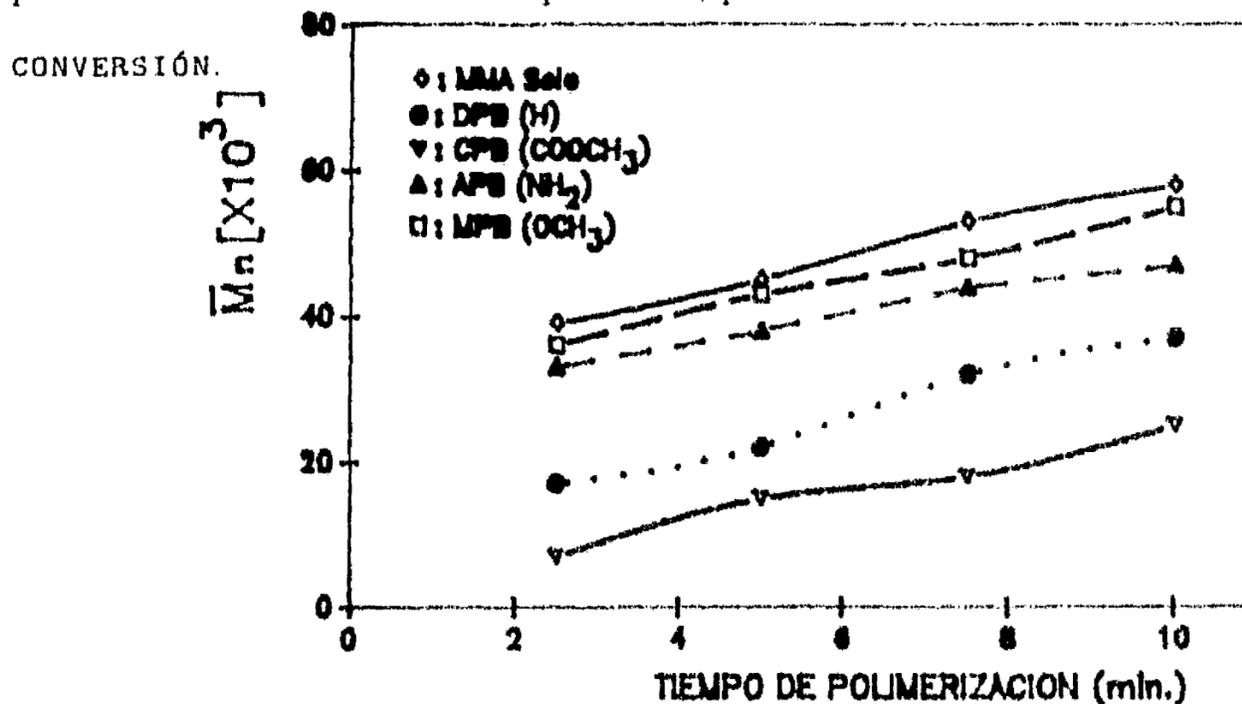


Figura 3.5) Efectos de los difenilbutadienos sobre el peso molecular del MMA:ETAPA INICIAL.

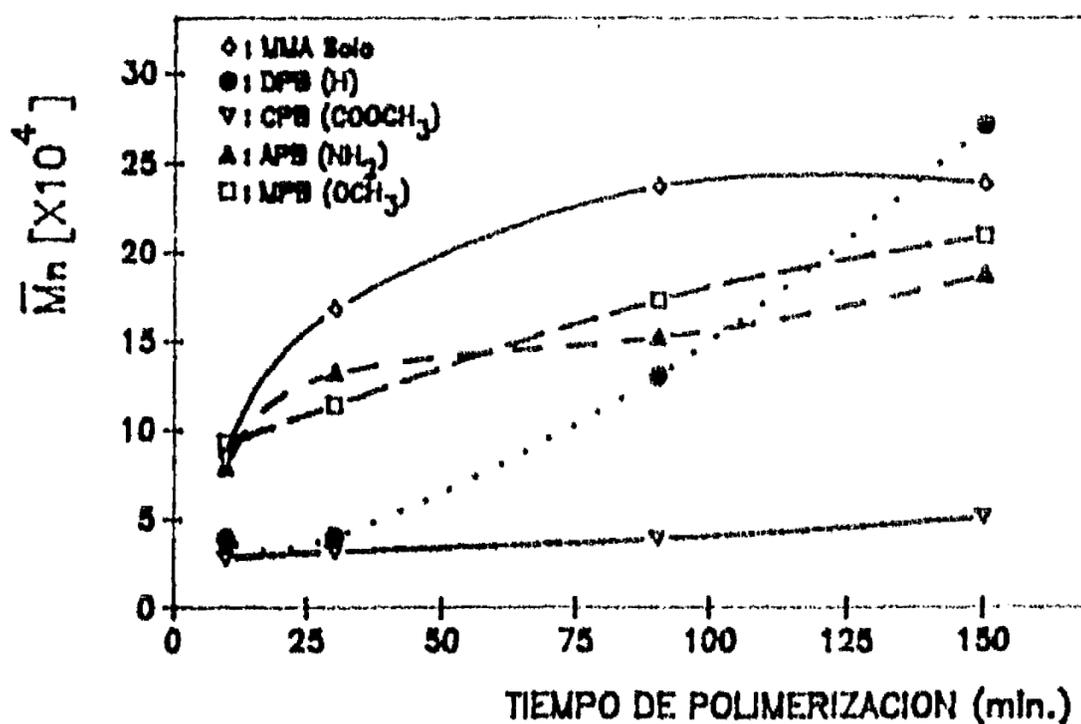


Figura 3.6) Efectos de los difenilbutadiinos sobre el peso molecular del MMA:REGIÓN DE ALTA CONVERSIÓN.

Este mismo efecto se presenta tanto en el monómero de **EMA** y del **BMA** (figuras 3.7 y 3.8) indicándonos que en el peso molecular no solo influye la interacción entre estos compuestos y los difenildiaceilenos, sino que también influye el tamaño de la molécula del monómero, ya que los grupos alquilo de los derivados del ácido metacrílico presentan un mayor impedimento estérico mientras mayor sea este grupo, lo que causa una disminución en la interacción entre los metacrilatos y los difenilbutadiinos. La interacción entre estos compuestos permite controlar el aumento en el peso molecular manteniendolo en equilibrio después de cierto tiempo en la reacción de polimerización.

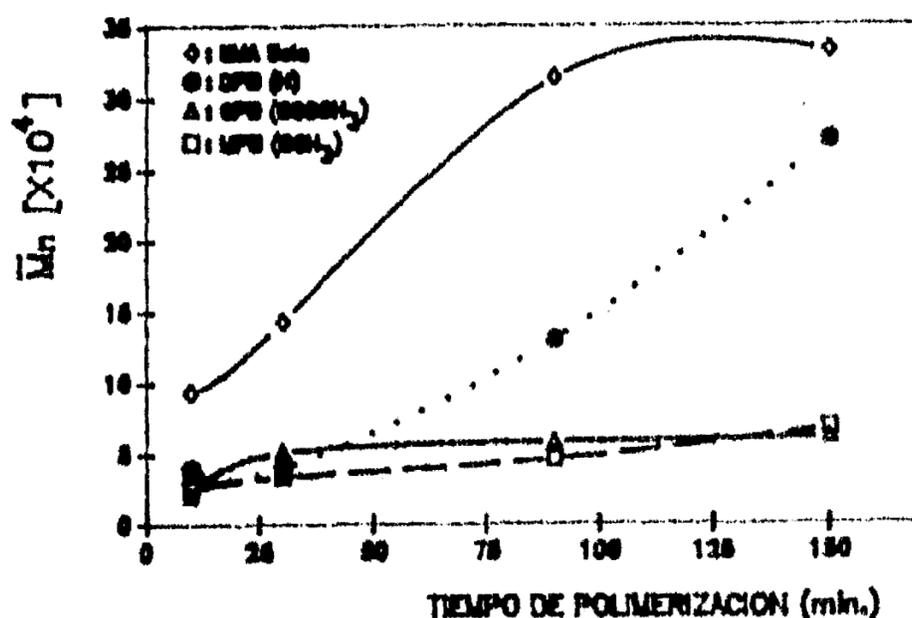


Figura 3.7) Efectos de los difenilbutadiinos sobre el peso molecular del EMA:REGIÓN DE ALTA CONVERSIÓN.

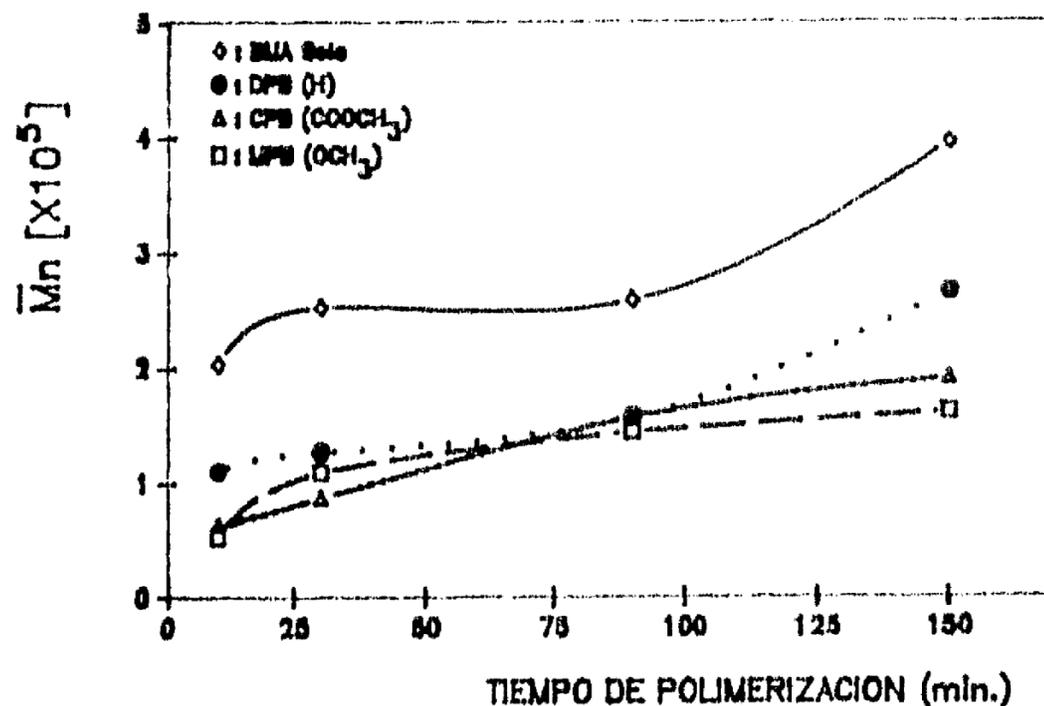


Figura 3.8) Efectos de los difenilbutadienos sobre el peso molecular del BMA:REGIÓN DE ALTA CONVERSIÓN.

La relación entre el número de radicales de los polímeros vinílicos y el tiempo de polimerización (figuras 3.9, 3.10 y 3.11), en el caso del poliMMA con la presencia del **DPB** y **CPB** el número de radicales se incrementa con el tiempo, pero con los grupos diacetilénicos con donadores de electrones el número de estos se mantiene constante. Usandose la información obtenida en el **ESR** se observa que en los primeros casos las señales no decaen después de estar almacenadas por 24 horas, indicándonos que tenemos un sistema similar a una polimerización con radicales vivos. En los casos posteriores la señal desaparece cuando las muestras son removidas de la cavidad o después de estar almacenadas durante 3 o 4 horas. Esto se puede deber a que la reacción de terminación puede ser:



donde $M \bullet$ es el radical propagante, DA es el difenildiacetileno y P es el polímero de MMA formado durante la polimerización.

En los casos donde la interacción de los difenildiacetilenos es con **EMA** y **BMA**, el grupo alquilo del monómero impide que la interacción se realice en la misma forma que con el **MMA**, por tanto debemos tomar en cuenta el impedimento estérico que se presenta, pues esto nos lleva a interpretar los resultados en la forma correcta. Ya que

solo para el DPB hay un mayor aumento del número de radicales con el tiempo, pero para CPB y para el MPB el aumento es mucho menor y puede ser debido al impedimento estérico.

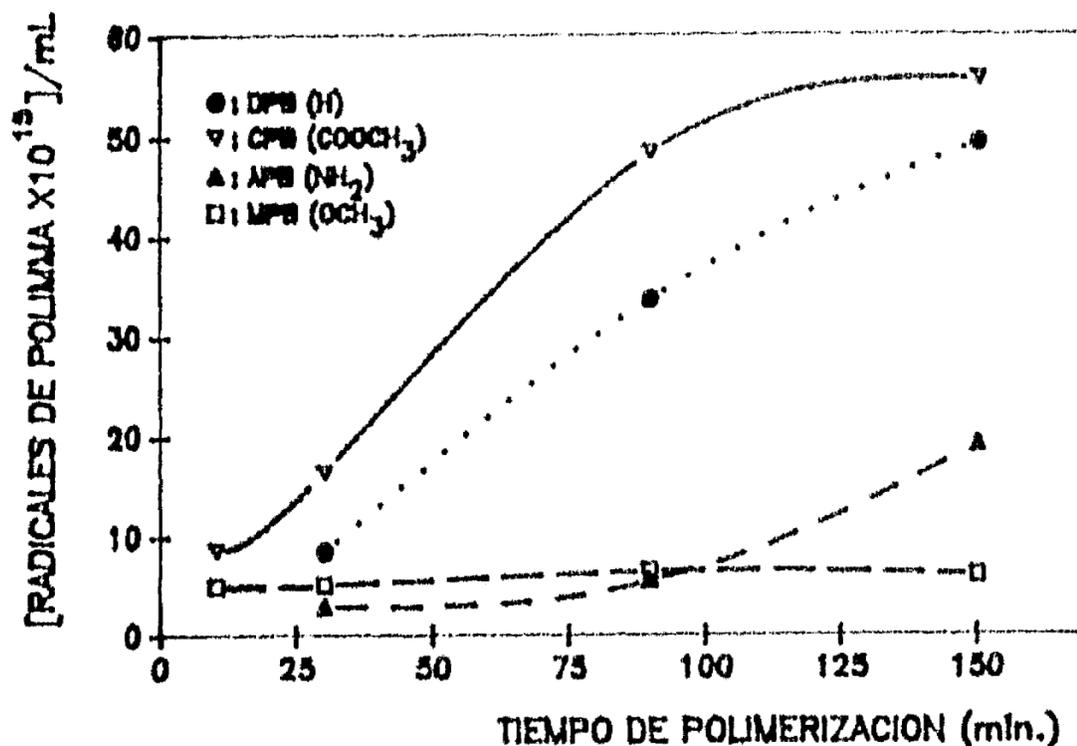


Figura 3.9) Número de radicales de PoliMMA durante la polimerización en presencia de diferentes difenilbutadienos.

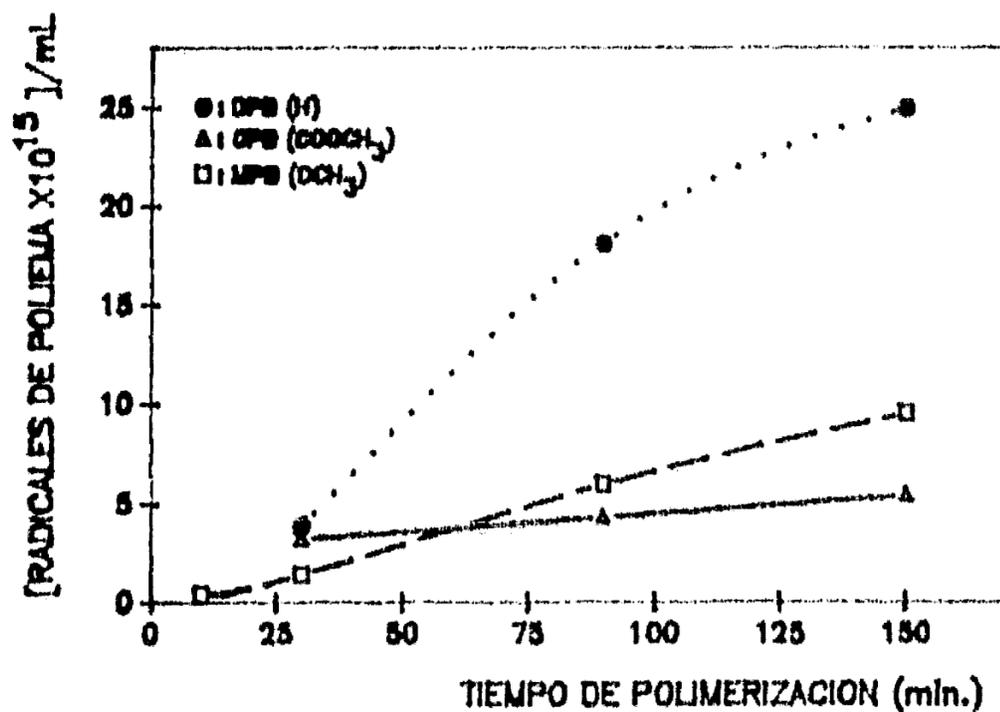


Figura 3.10) Número de radicales de PoliEMA durante la polimerización en presencia de diferentes difenilbutadienos.

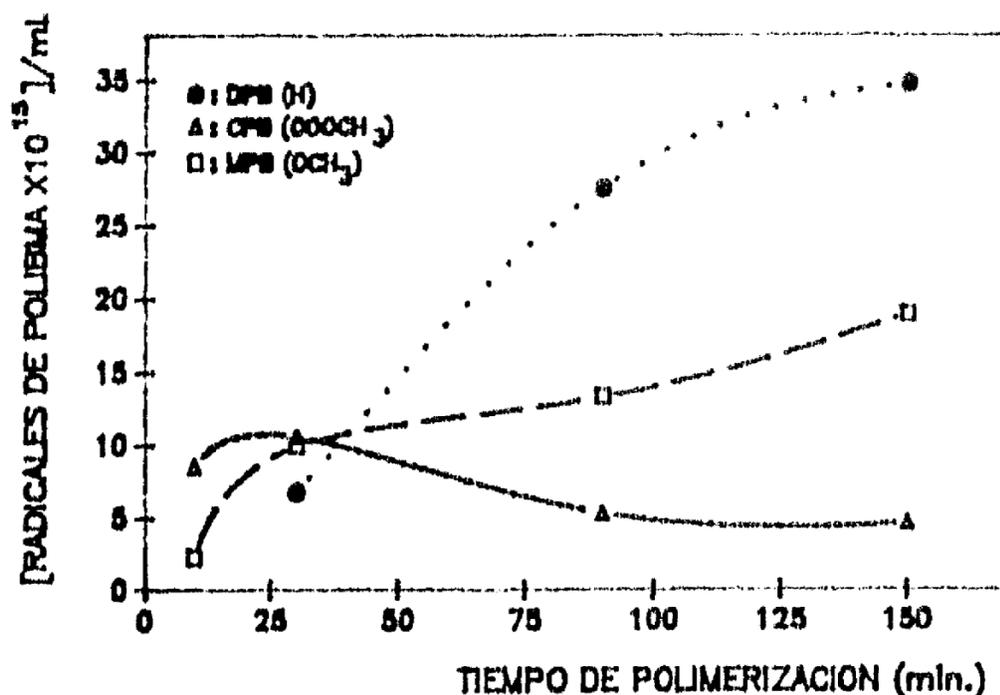


Figura 3.11) Número de radicales de PolibMA durante la polimerización en presencia de diferentes difenilbutadienos.

En los espectros ESR obtenidos con los sistemas de polimerización de MMA en presencia de DPB a diferentes tiempos de polimerización mostrados en la figura 3.12, observamos que la intensidad de la señal se incrementa con el tiempo de polimerización y esto es debido al incremento del número de radicales, así como la amplitud del espectro se incrementa con la acumulación de los radicales.

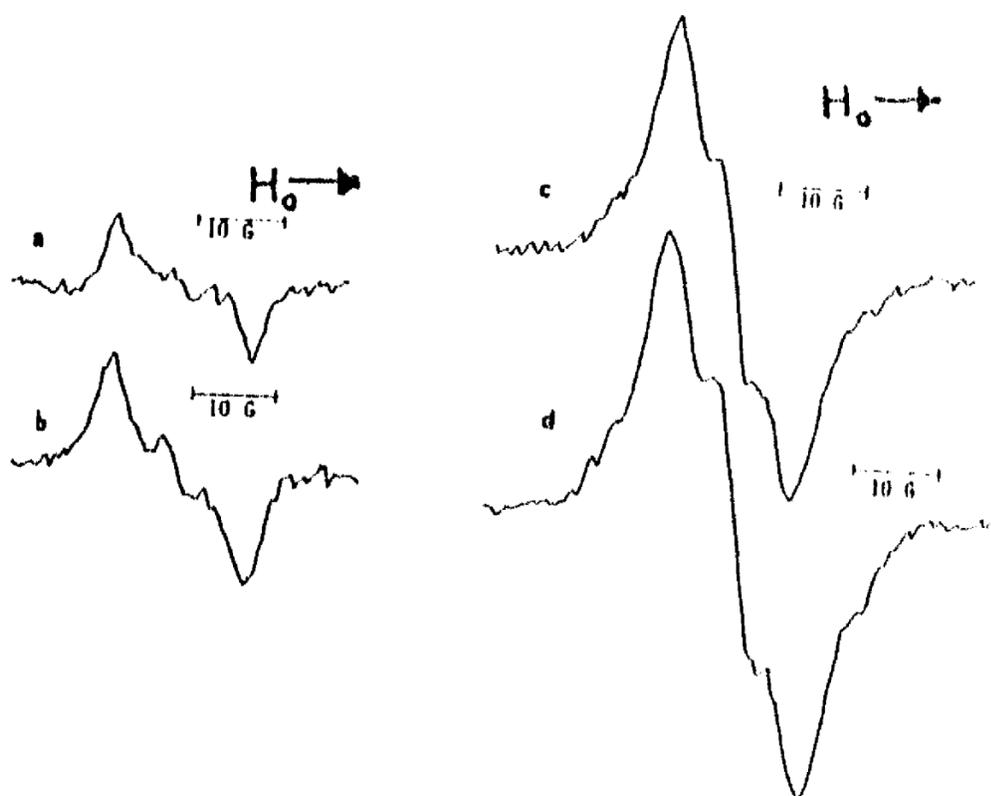


Figura 3.12) Cambios en el espectros ESR a diferentes tiempos de polimerización para los sistemas de MMA/DPB a 70°C; a) 10 min, b) 30 min, c) 90 min y d) 150 min: Frecuencia de Microondas = 9.523 GHz., Amplitud de modulación = 0.5 G, Ganancia = 5×10^4 .

En la figura 3.13 se muestran los espectros ESR del radical poliMMA que interacciona con cuatro diferentes difenildiaceilenos, los cuales estabilizan el radical de MMA haciendo posible observar el espectro, después de 30 min de polimerización. En este tiempo los sistemas de polimerización sin la presencia de los difenildiaceilenos no presentan ningún tipo de señal en el espectro ESR. En los primeros casos el número de radicales tienen un rango similar, i.e., entre 16.5 y 2.9×10^{15} radicales/mL, pero se presenta una variación en el ancho del espectro porque hay una dependencia con el tipo de difenilbutadieno, la cual se muestra en la Tabla 3.1.

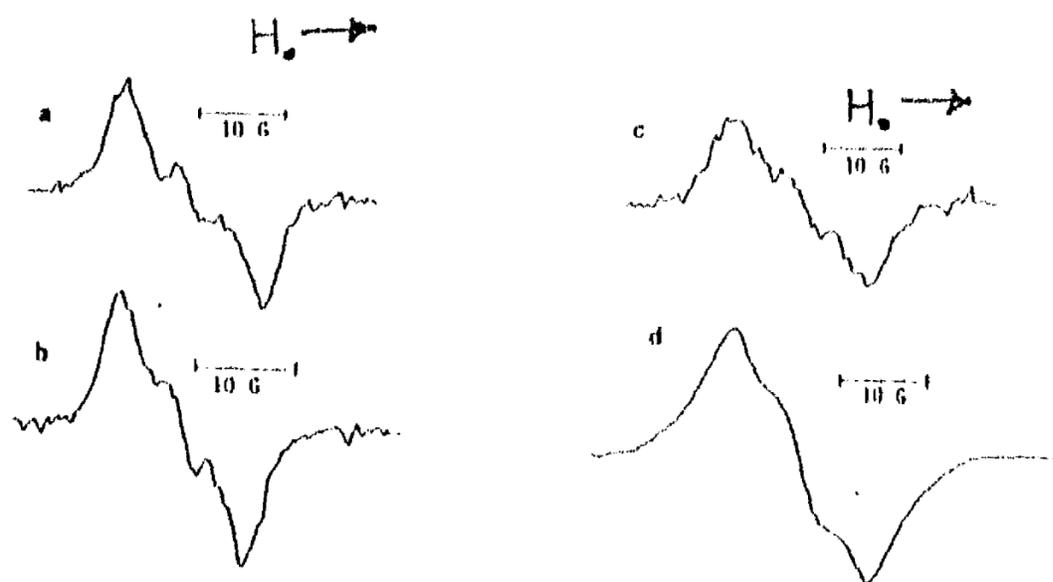


Figura 3.13) Espectros ESR de la polimerización de MMA en presencia de diferentes difenilbutadienos a 70°C ; a) DPB, b) CPB, c) APB y d) MPB: Frecuencia de Microondas = 9.52 GHz., Amplitud de modulación = 0.5 G (a, b, c), 4.0 G (d), Ganancia = 5×10^4 (a, b, c), $1,250$ (d).

Como se puede observar en la Tabla 3.1, el ancho de espectro decrece cuando disminuye la densidad electrónica del difenildiaceileno, indicando que el orden de interacción es el siguiente:



Tabla 3.1) Relación entre el tipo de Diino, tiempo de polimerización, número de radicales y ancho de señal de los espectros ESR.

Diinos	Polimerización tiempo (min)	Número of radicales/ml ($\times 10^{15}$)	Ancho de Espectro [ΔH_{pp} (G)]
DPB	10	—	15.9
DPB	30	8.50	15.9
DPB	90	33.73	15.9
DPB	150	49.92	15.9
CPB	30	16.50	13.9
APB	30	2.88	17.3
MPB	30	5.12	18.6

Polimerización a 70⁰C.

La caracterización por espectroscopía IR y RMN de los polímeros obtenidos en presencia de difenildiacetilenos, muestran el espectro del polímero puro. Por tanto podemos indicar que el grupo diacetilénico no se incorpora al polímero, siendo las causas de lo anterior: la estabilidad que presentan los difenildiacetilenos y los efectos estéricos de los radicales terciarios vinílicos de inhibir la adición de los difenildiacetilenos, **figura 3.14**^[18].

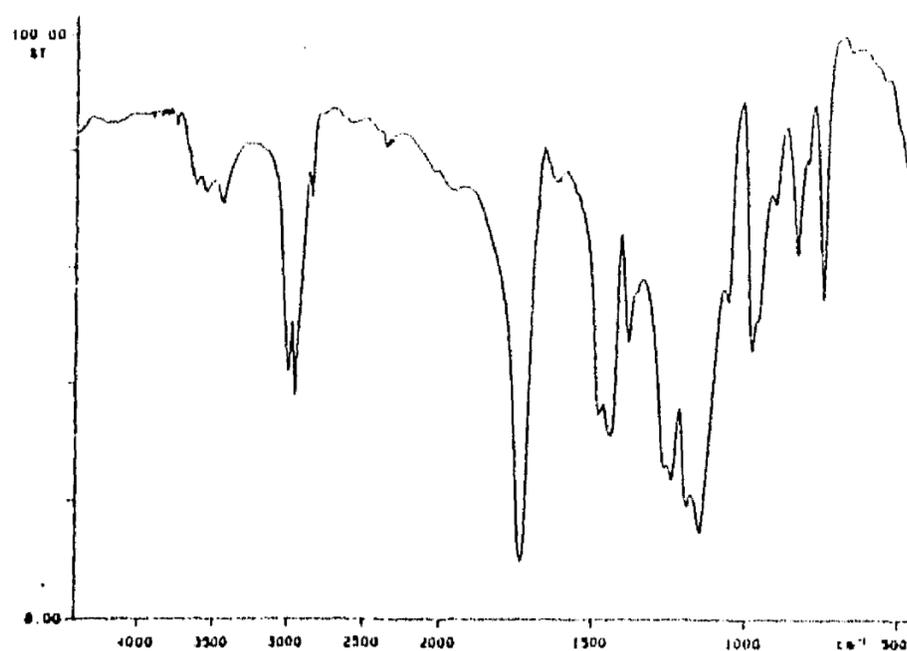


Figura 3.14) Espectro IR del poliMMA obtenido en presencia de difenildiacetileno

3.1.2) Estudio de la interacción de los difenildiacetileno con un radical libre estable.

El estudio de la interacción de **DPPH** con los diferentes difenilbutadienos, que se realizó por medio de espectroscopía ESR nos indica que el radical libre de **DPPH** interacciona fuertemente con los diferentes difenilbutadienos, puesto que en el espectro no se obtiene la señal del **DPPH** sino aquella que caracteriza a los radicales formados a partir de los compuestos diacetilénicos (figura 3.15). La anterior consideración es apoyada por el cálculo del valor del *factor g*, ya que el *factor g* del **DPPH** es de 2.0036 y los obtenidos son diferentes a este valor.

La variación del *factor g* entre las muestras que contienen **DPPH** y a los sistemas que no presentan este radical no es significativa, puesto que los radicales que se detectan por este método son los de los diferentes difenildiacetileno, para el **DPB** el *factor g* es de 2.0016 ± 0.001 y para el **CPB** es de 2.0013 ± 0.001 . En cambio la concentración de radicales detectados varía dependiendo de la temperatura y del sistema en estudio (figuras 3.16 y 3.17). Como podemos observar al aumentar la temperatura la cantidad de radicales aumenta pues se generan más radicales y se comienza a llevar a cabo la

reacción de polimerización de los difenildiaceilenos. En cambio, entre los diferentes sistemas en estudio se puede observar que también aumenta la cantidad de radicales al aumentar la concentración de DPPH indicando que este radical puede a su vez generar mayor cantidad de radicales sin llegar a reaccionar, Tabla 3.2.

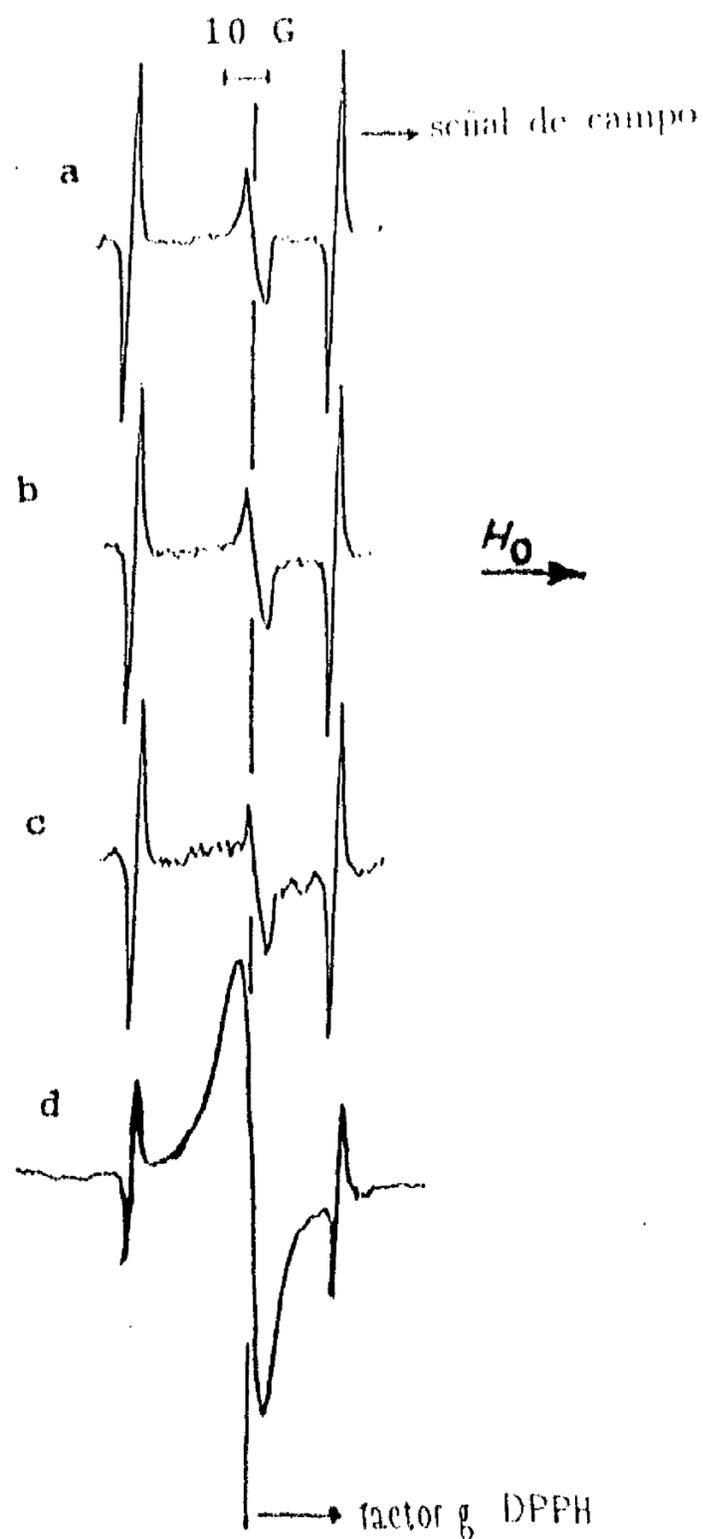


Figura 3.15) Espectros ESR del Sistema DPB y DPPH en concentración de 2.042×10^{-4} moles/mol de DPB a diferentes temperaturas; a) 20°C , b) 60°C , c) 90°C y d) 125°C : Frecuencia de Microondas = 9.18 GHz ., Amplitud de modulación = 1.0 G , Ganancia=100 (a,b y c) y 50 (d)

reacción de polimerización de los difenildiacetilenos. En cambio, entre los diferentes sistemas en estudio se puede observar que también aumenta la cantidad de radicales al aumentar la concentración de DPPH indicando que este radical puede a su vez generar mayor cantidad de radicales sin llegar a reaccionar, **Tabla 3.2**.

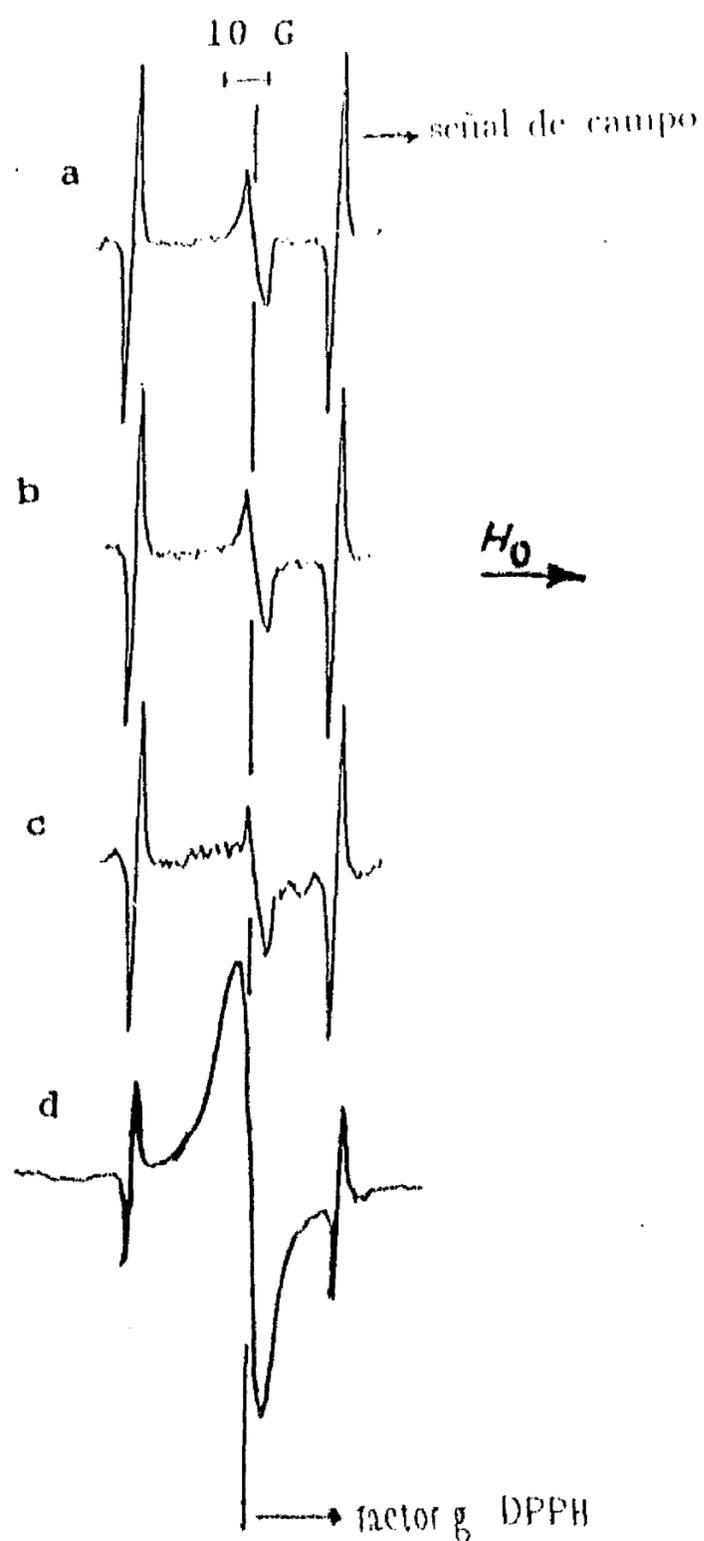


Figura 3.15) Espectros ESR del Sistema DPB y DPPH en concentración de 2.042×10^{-4} moles/mol de DPB a diferentes temperaturas; a) 20°C , b) 60°C , c) 90°C y d) 125°C : Frecuencia de Microondas = 9.18 GHz ., Amplitud de modulación = 1.0 G , Ganancia=100 (a,b y c) y 50 (d)

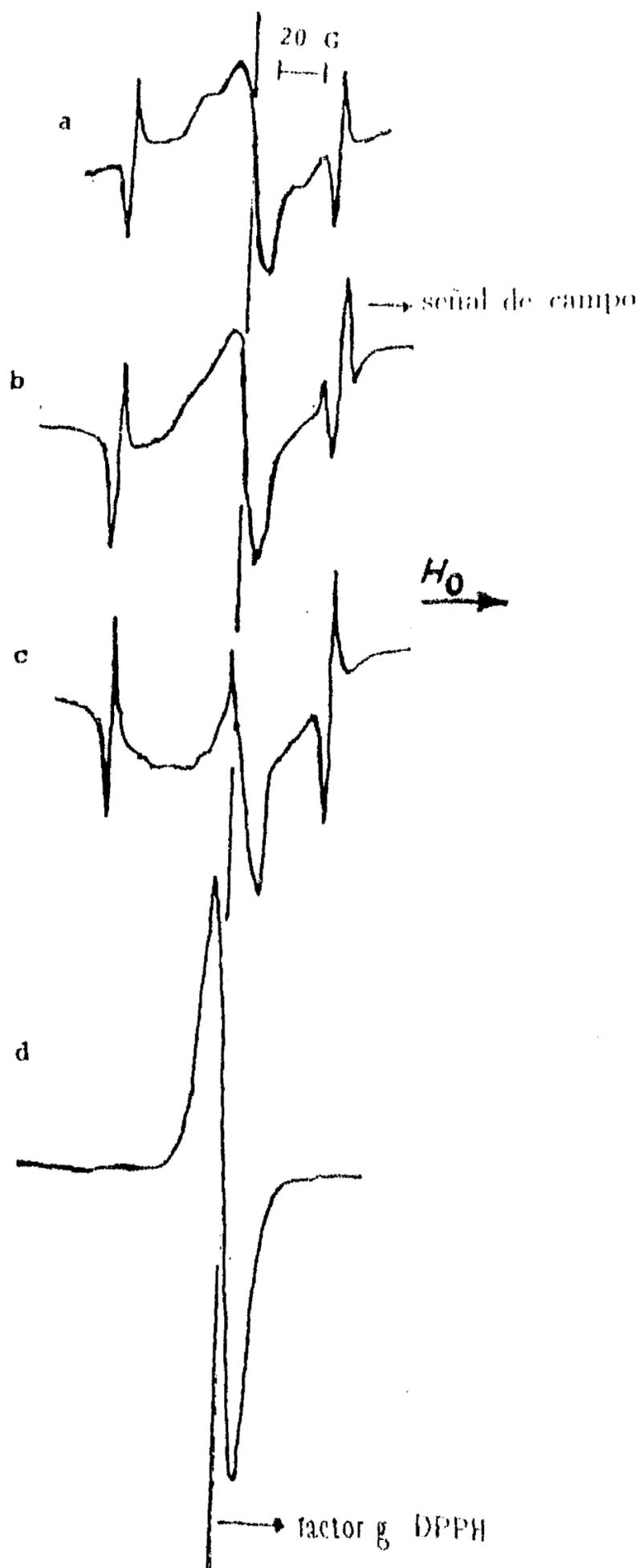


Figura 3.16) Espectros ESR del Sistema CPB y DPPH en concentración de 3.22 moles/mol de CPB a diferentes temperaturas; a) 20°C, b) 50°C, c) 150°C y d) 195°C: Frecuencia de Microondas = 9.18 GHz., Amplitud de modulación = 1.0 G, Ganancia = 50 (a, b y c) y 2.5 (d).

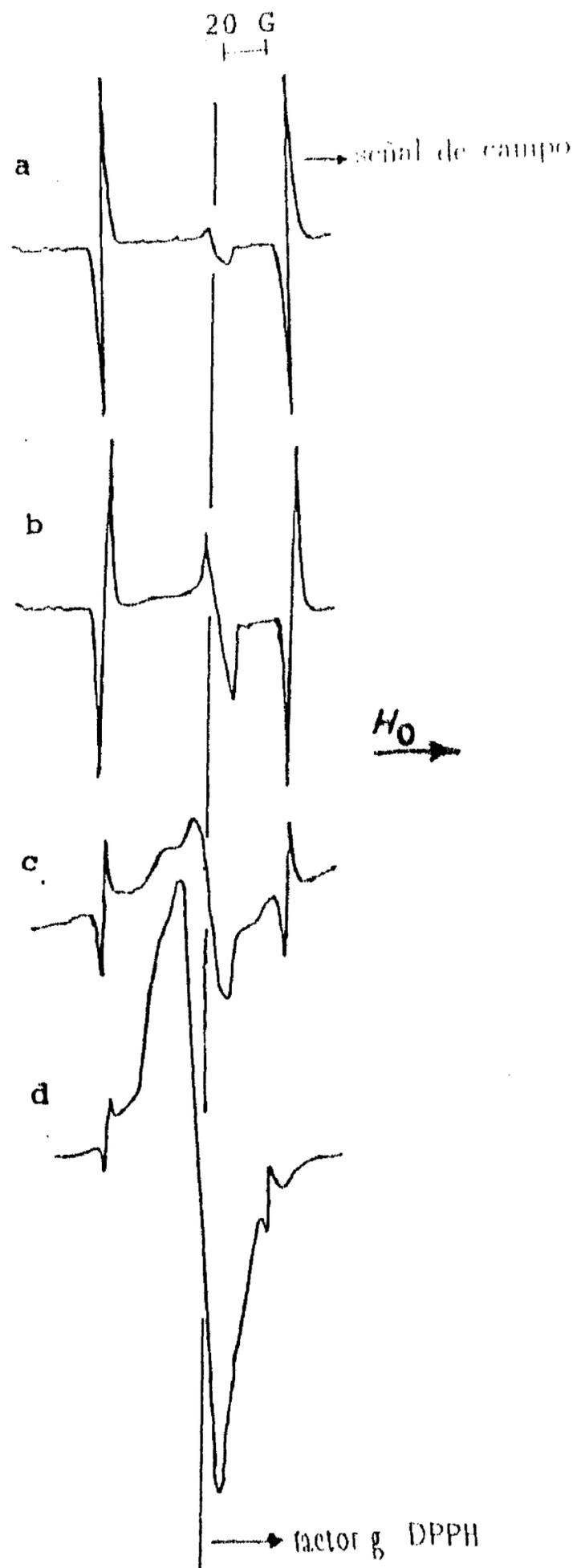


Figura 3.17) Espectros ESR del Sistema CPB y DPPH a diferentes concentraciones [$\times 10^{-1}$ moles/mol de CPB] y temperatura de 20°C ; a) 0, b) 1.61, c) 3.22 y d) 16.09: Frecuencia de Microonda = 9.18 GHz., Amplitud de modulación = 1.0 G, Ganancia = 100 (a, b), 50 (c) y 25 (d).

Tabla 3.2) Relación entre el tipo de Diino, temperatura de polimerización, concentración de radicales y concentración del DPPH.

Cantidad agregada de DPPH ($\times 10^{-4}$ mol/mol de DA.)								
Temp.($^{\circ}$ C)	0.00	1.02	2.04	10.22	0.00	1.61	3.22	16.09
	DPB ($\times 10^{16}$ $\frac{\text{radicales}}{\text{mol}}$)				CPB ($\times 10^{16}$ $\frac{\text{radicales}}{\text{mol}}$)			
20	0.6	2.5	4.2	6.9	5.4	131	295	1463
40	1.3	3.2	7.1	8.1	6.4	156	375	1813
50	—	—	—	—	7.0	165	868	2162
60	1.3	5.3	7.7	9.9	—	—	—	—
80	1.4	6.3	15.8	28.9	8.0	—	—	—
90	1.6	8.5	33.9	45.8	—	—	—	—
100	—	—	—	—	9.0	242	1215	2776
125	2.2	12.5	79.0	100.2	11.2	—	—	—
150	—	—	—	—	14.6	277	1320	3078
195	—	—	—	—	668.0	884	1968	6360

Pero también se observa que el espectro de ESR presenta tres señales cuando se varía la amplitud de modulación pero sin llegar a separarse, figura 3.18, lo que nos indica que coexisten tres tipos de radicales libres diferentes hasta una temperatura cercana a la del punto de fusión y/o polimerización ($\sim 95^{\circ}$ C para los sistemas con DPB

y $\sim 160^{\circ}\text{C}$ para los sistemas con CPB). Además, esta señal también se presenta en los sistemas que no contienen el radical libre estable DPPH, por tanto podemos indicar que los radicales detectados por espectroscopía ESR provienen de los difenildiacetilenos. Al realizar este estudio con un diacetileno lineal, el *N,N*-etil-octa-3,5-diinilendiuretano y el DPPH, no se presenta ninguna señal en el espectro de ESR al aumentar la temperatura, ni aun cuando se irradia la muestra con luz U.V. Tampoco se presenta la señal del DPPH, por tanto se puede decir que también hay interacción entre este diacetileno lineal y el DPPH.

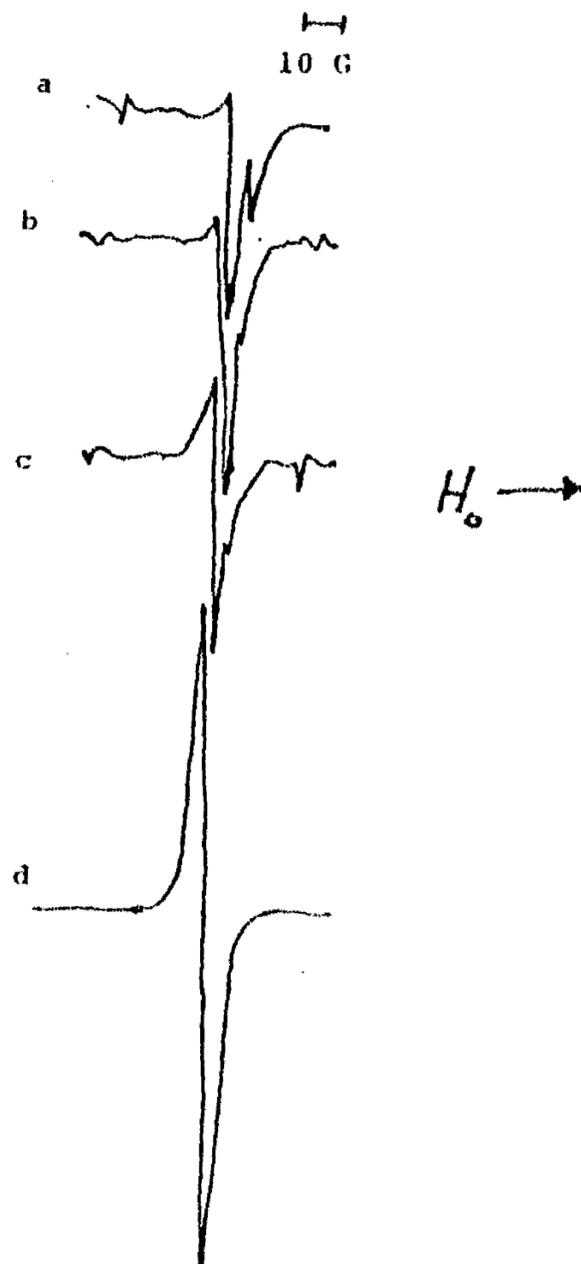


Figura 3.18) Espectros ESR del Sistema CPB solo a diferentes temperaturas de; a) 20°C , b) 80°C , c) 125° y d) 195°C : Frecuencia de Microondas = 9.215 GHz., Amplitud de modulación = 0.05 G (a,b y c), 0.1 G (d), Ganancia = 100 (a,b y c), 50 (d).

Cuando se realiza el estudio por medio de espectroscopía U.V., se observa que la cantidad de **DPPH** que interacciona con los difenilbutadienos para los sistemas con **DPB** varía entre el 87% y el 83%, según la concentración de **DPPH** presente en el sistema, puesto que la cantidad que se detecta de **DPPH** en cada sistema es de: 13% para el sistema con 1.022×10^{-4} moles/mol de **DPB**, 13.5% para el sistema de 2.042×10^{-4} moles/mol de **DPB** y 16.7 % para el sistema de 10.22×10^{-4} moles/mol de **DPB**. Y para los sistemas con **CPB** la cantidad de **DPPH** que interacciona varía entre el 82.5% y el 97%, siendo la cantidad detectada de: 17.5% para el sistema con 1.61×10^{-4} moles/mol de **CPB**, 11.5% para el sistema de 3.22×10^{-4} moles/mol de **CPB** y 3% para el sistema de 16.09×10^{-4} moles/mol de **CPB**. Lo cual puede indicar que el radical de **DPPH** reacciona con los radicales que se forman a partir de los difenilbutadienos. En los espectros U.V. tomados entre 500 y 190 nm, observamos que los picos obtenidos para los sistemas con **DPPH** y sin la presencia del radical estable no sufren ninguna modificación. Lo que nos indica que el **DPPH** no reacciona con los difenilbutadienos sino que interaccionan, ya que la estructura del espectro no se modifica, **figuras 3.19, 3.20 y 3.21**. El estudio para el diacetileno lineal usado en esta parte, el **N,N-etil-octa-3,5-diinilendiuretano**, se polimeriza por medio de luz U.V. y no por reacción térmica que sería la forma ideal, por tanto no fué posible llevar a cabo este tipo de estudio.

Para comprobar que el radical libre estable (**DPPH**) interacciona y no reacciona; la técnica de Titulación es eficaz, tanto a temperatura ambiente como a mayores temperaturas. Se encontró que la cantidad de radicales obtenidos para el **DPB** a 20°C es de 2.52×10^{16} radicales/mol de **DPB**, siendo esta cantidad similar a la obtenida por espectroscopía ESR cuando la concentración de **DPPH** es de 1.022×10^{-4} moles/mol de **DPB**. Y para una temperatura de 60°C se obtienen 4.65×10^{16} radicales/mol de **DPB**, que también es similar a la cantidad obtenida por espectroscopía ESR a la misma concentración de **DPPH** y a la misma temperatura. La muestra que se tituló a 60°C ; al ir descendiendo

la temperatura comienza a presentar coloración amarilla que es típica del radical DPPH cuando se encuentra diluido, y con esto demostramos que el radical estable de DPPH no reacciona con los diferentes difenildiácetilenos, sino sólo interacciona con estos.

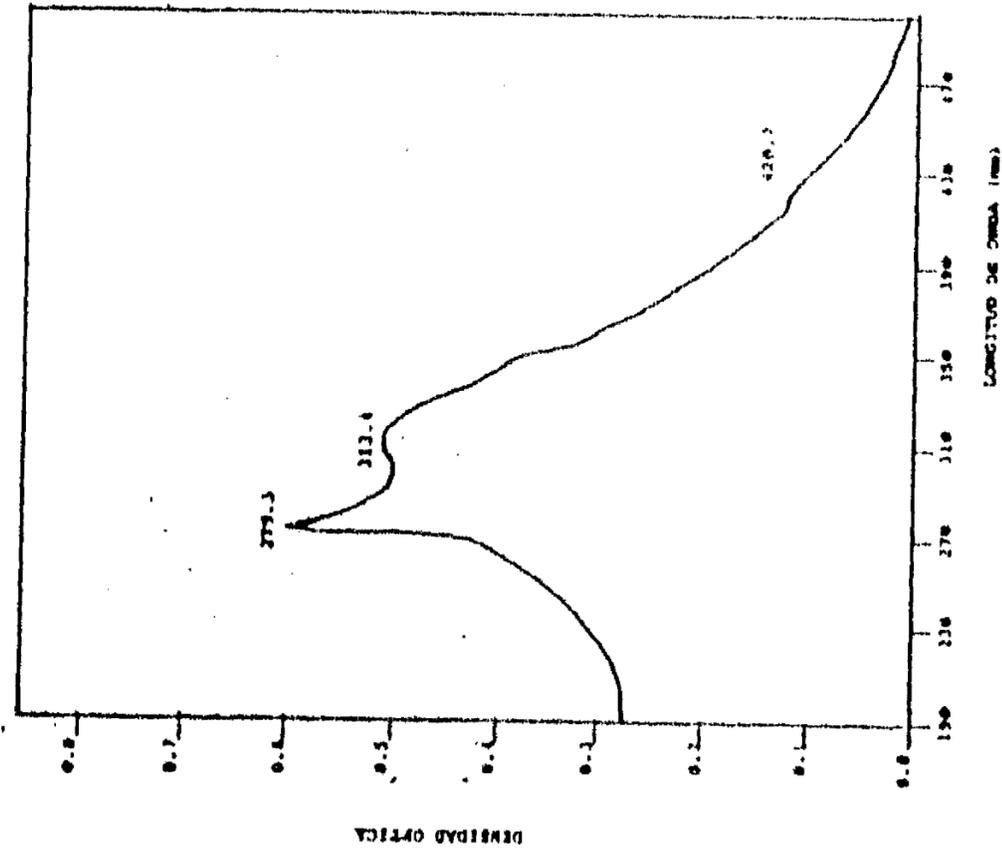


Figura 3.19) Espectro U.V. del radical estable de DPPH en solución con benceno; concentración = 1.012×10^{-6} M.

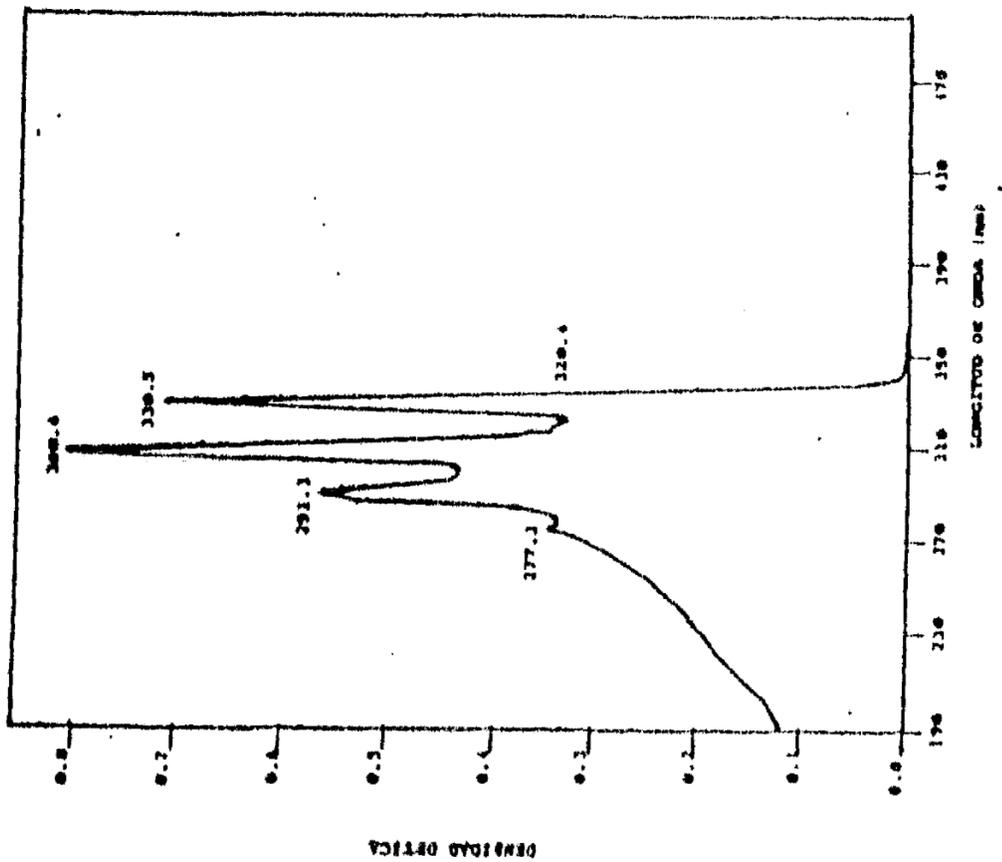


Figura 3.20) Espectro U.V. del Difenilbutadieno en solución con benceno; concentración = 1.21×10^{-3} M.

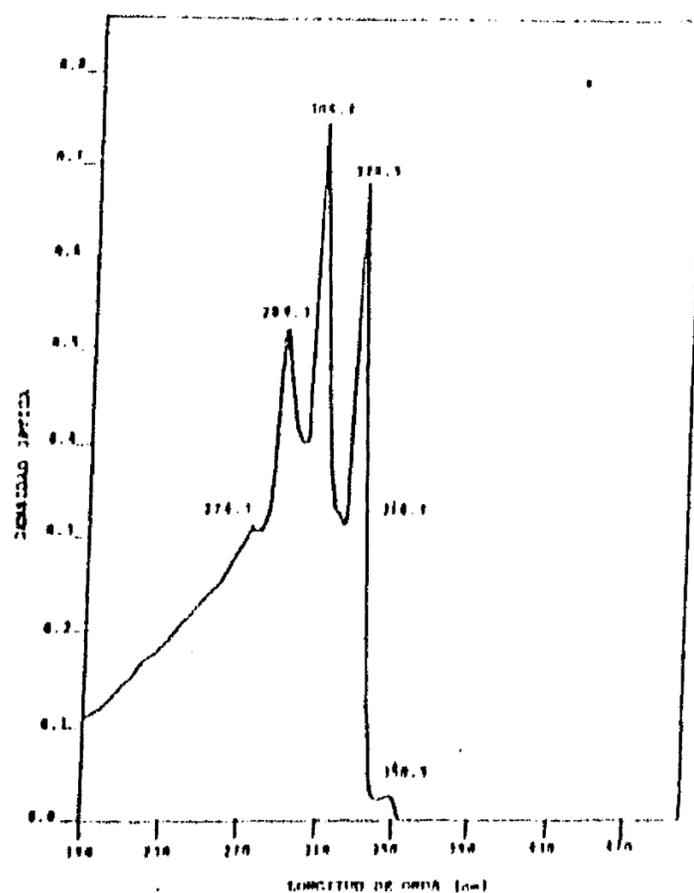


Figura 3.21) Espectro U.V. del sistema DPB + DPPH en solución con benceno; concentración (DPB)= 1.21×10^{-3} M. y concentración (DPPH)= 1.012×10^{-6} M.

3.1.3) Cálculo de las constantes de transferencia de cadena degradativa para diferentes sistemas monómero - difenildiacetileno.

En la polimerización por radicales a veces tiene lugar un proceso de crecimiento anómalo, que consiste en el paso del estado activo de un radical propagante (macrorradical) a una macromolécula, es decir, el carácter radical es transferido a una molécula pequeña o a otra macromolécula, a lo cual se le denomina reacción de transferencia. Este radical formado, por medio de esta reacción, puede intervenir en las reacciones de crecimiento por adición del monómero para formar una nueva macromolécula. La reacción de transferencia constituye, pues, una disminución en el peso molecular y tamaño de la molécula polimérica. Una medida de la frecuencia relativa en que se presenta esta reacción viene dada por una constante, a la cual se le denomina constante de transferencia

de cadena degradativa (K_T), que se define como la razón entre las constantes de velocidad de reacción de transferencia y de crecimiento.

Por tanto en este estudio se hizo necesario conocer las constantes de transferencia de diversos sistemas **monómero-diacetileno**, para corroborar la hipótesis planteada en un principio, la cual nos indica que los difenildiacetilenos no reaccionan con los radicales de monómeros vinílicos sino solo interaccionan. El cálculo de esta constante es relativamente fácil pues solo se necesita calcular el grado de polimerización, que es obtenido por medio del peso molecular del polímero formado, y graficarlo contra la razón de concentraciones del agente de transferencia y del monómero. Por medio de la ecuación:

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n(\text{polímero})}{P.M.(\text{monómero})}$$

calculamos el **grado de polimerización** y con este posteriormente se calcula su inverso $(\bar{X}_n)^{-1}$, el cual se grafica contra la razón de concentraciones del difenildiacetileno y del monómero ($[T]/[M]$) (figuras 3.22 y 3.23). Esta gráfica debe de ser una línea recta con una intersección $(\bar{X}_n)_0^{-1}$ y pendiente C_s , la cual es la constante de transferencia de cadena degradativa. La constante de transferencia es específica para la combinación de un monómero dado y un agente de transferencia bajo condiciones particulares de una composición del solvente y la temperatura (tabla 3.3). Conociendo bien el **grado de polimerización**, las concentraciones del monómero, del agente de transferencia y del solvente en la mezcla de reacción, así como las constante de transferencia de los diversos compuestos que formán esta mezcla podemos usar la ecuación:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + \sum C_T \frac{[T]}{[M]}$$

donde $[T]$ es la concentración del agente de transferencia, en este caso el del difenildiacetileno, $[M]$ la concentración del monómero y $\sum C_T$ es la sumatoria de las **constantes de transferencia de cadena** de los compuestos que intervienen en la reacción de polimerización, como las moléculas del polímero, el solvente, etc.

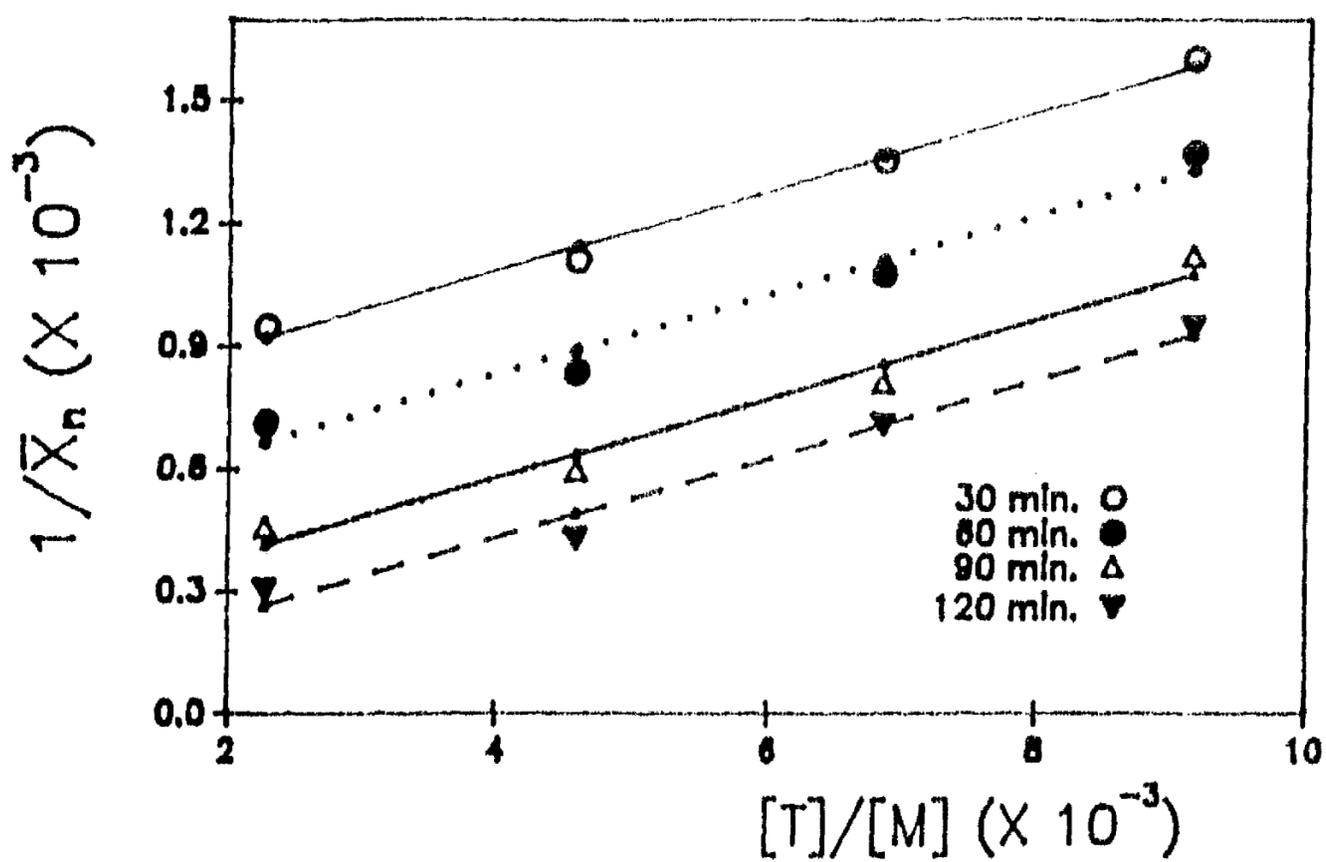


Figura 3.22) Gráfica para determinar la constante de transferencia de cadena degradativa del Estireno en presencia de DPB a una temperatura de 60°C y concentración del iniciador de 0.02 M.

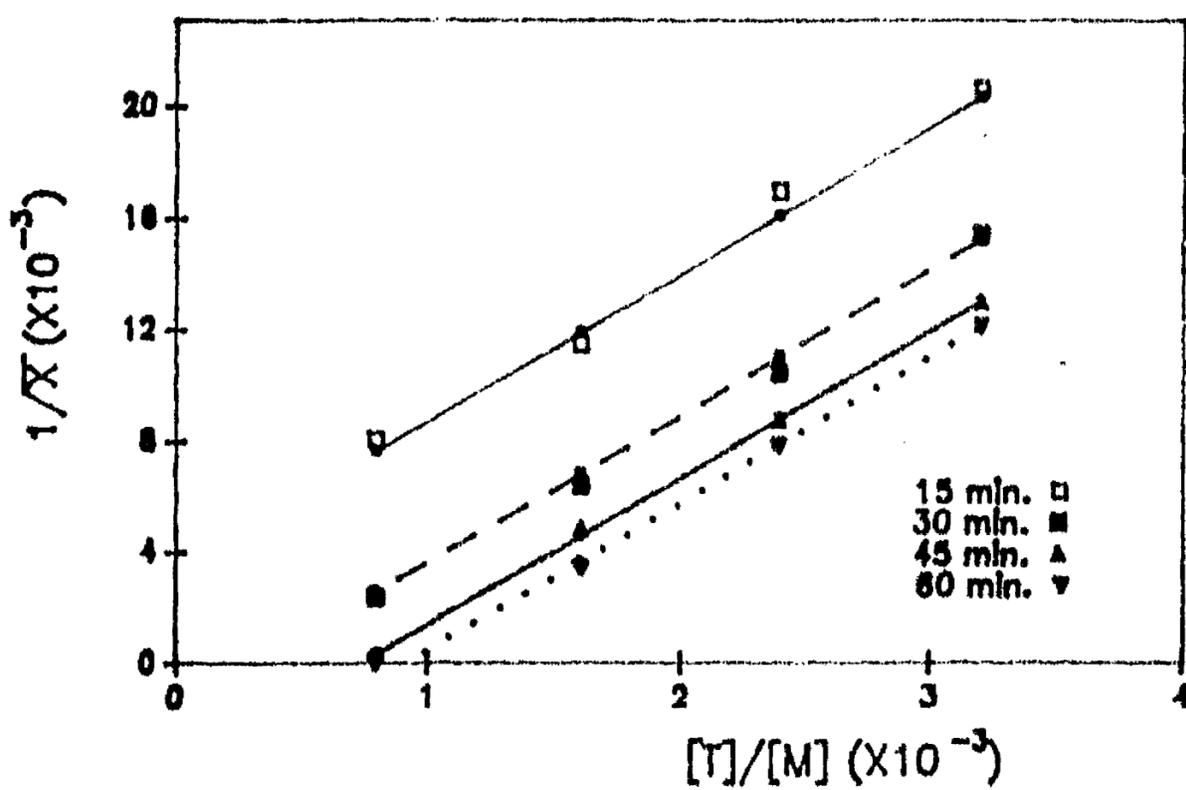


Figura 3.23) Gráfica para determinar la constante de transferencia de cadena degradativa del Cloruro de Vinilideno en presencia de CPB a una temperatura de 60°C y concentración del iniciador de 0.02 M.

Tabla 3.3) Constantes de transferencia de cadena degradativa para diversos monómeros vinílicos.

Monómero	Diacetilenos (X 10 ²)			
	CPB	DPB	Solv.*	Temp.(°C)
Acrilato de etilo**	2.05	0.99	C ₆ H ₆	50
Estireno	2.33	0.97	---	60
Metacrilato de metilo	3.55	2.07	---	60
Metacrilonitrilo	18.43	4.24	---	60
Cloruro de vinilideno	52.78	16.21	---	60

* Tipo de solvente.

** Concentración monómero/solvente 1:1 en volumen.

Al calcular la velocidad de polimerización para los diferentes monómeros estudiados, se observa que el acrilato de etilo presenta una disminución más rápida al aumentar la concentración del difenildiacetileno (figura 3.24). En cambio para los demás, la disminución es mucho menor y en algunos casos se podría apreciar que la velocidad de polimerización es constante, por tanto se realiza la comparación de esta velocidad con la velocidad del sistema de polimerización sin presencia de difenildiacetileno, obteniéndose una gráfica donde podemos observar con más claridad los cambios que presentan los diferentes monómeros en presencia de difenildiacetileno (figura 3.25). En todos los casos se presenta una disminución en la velocidad de polimerización siendo diferente

para cada sistema. El acrilato de etilo presenta la mayor disminución en la velocidad, en cambio los monómeros metilmetacrilato, estireno y metacrilonitrilo presentan una disminución a concentraciones $\leq 0.01M$ del difenildiacetileno y a mayores concentraciones, se puede decir que la velocidad se mantiene constante. Pero también se observa una disminución progresiva en la velocidad del cloruro de vinilideno, que a mayor concentración se puede llegar a inhibir la polimerización de este monómero.

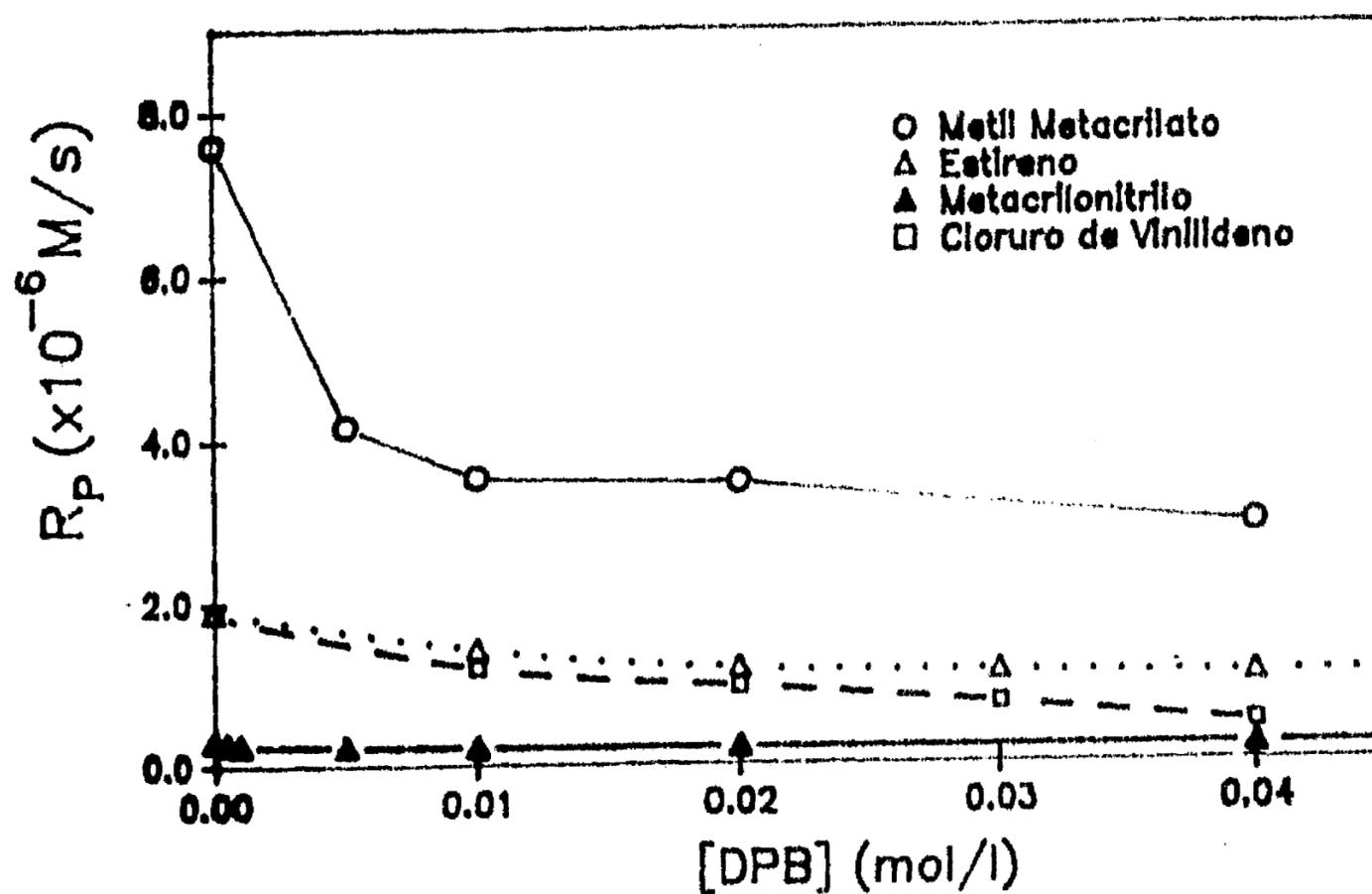


Figura 3.24) Velocidad de polimerización para diferentes sistemas Monómero-DPB

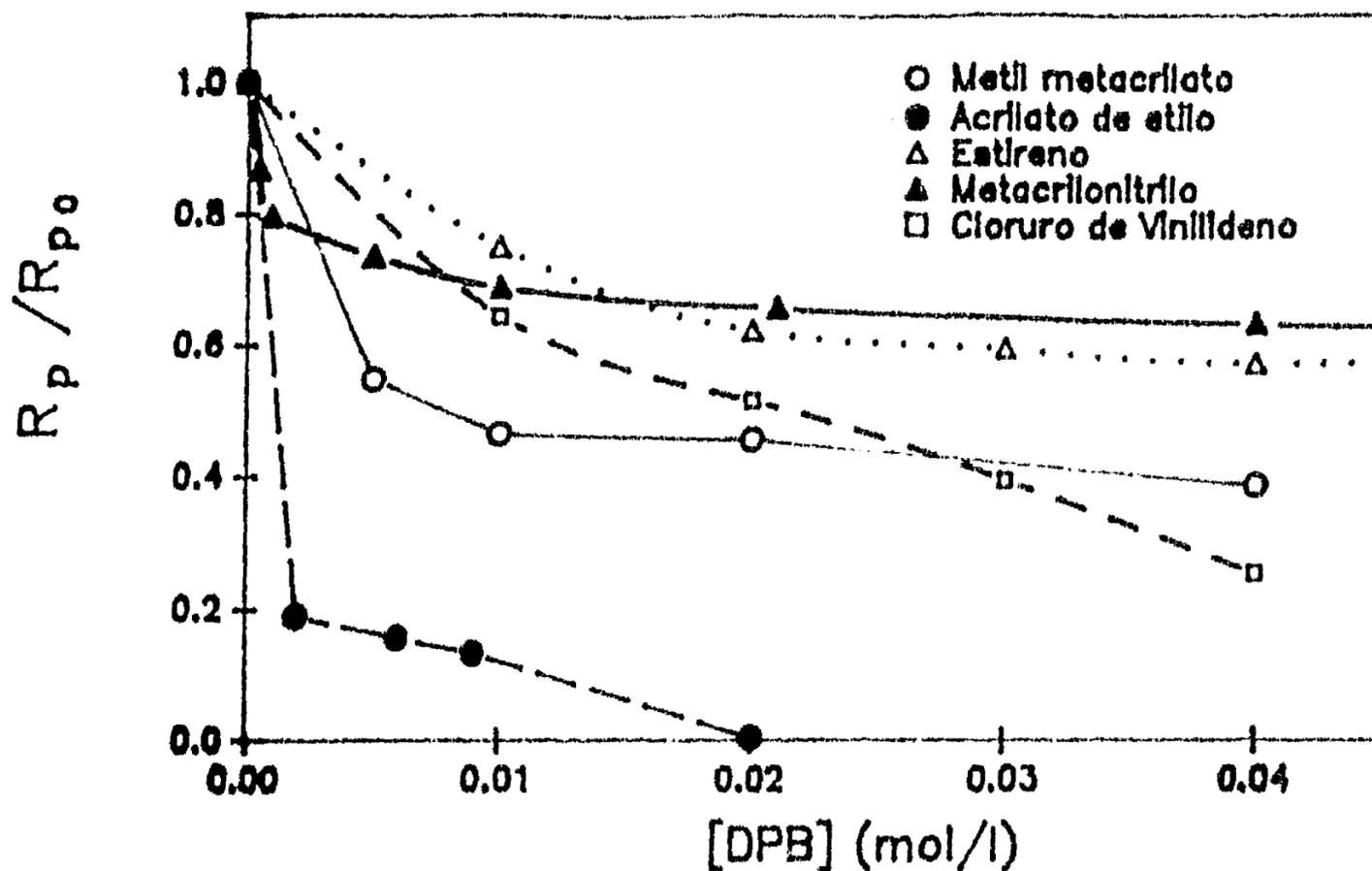


Figura 3.25) Razón de velocidades para diferentes sistemas Monómero-DPB:

R_p , velocidad de polimerización del monómero en presencia de DPB;

R_{p_0} , velocidad de polimerización del monómero.

La cantidad de polímero que se obtiene depende de la reactividad del monómero, de la concentración del difenildiacetileno que se usa, así como del tiempo de polimerización y de la temperatura de polimerización. Como variamos la concentración del difenildiacetileno, la cantidad de polímero obtenido es menor conforme aumentamos la concentración del difenildiacetileno. Pero si comparamos las cantidades de polímero obtenidas en presencia de los dos difenildiacetilenos, los sistemas que contienen DPB la cantidad de polímero es mayor que para los sistemas con CPB. El estudio requirió del uso de varios monómeros vinílicos, por lo que la reactividad es diferente, así como el tiempo de polimerización. Y esto, unido con la presencia de los diferentes difenildiacetilenos, la cantidad de polímero que se obtiene es mucho menor (figuras 3.26 a la 3.29). Con respecto al tiempo de polimerización y cantidad de polímero obtenido entre los diferentes monómeros se observa: que cada uno presenta diferente reactividad, siendo el de mayor

reactividad el ACRILATO DE ETILO y el de menor reactividad el METACRILONITRILO, al polimerizarse en las mismas condiciones, tanto de temperatura, medio de reacción y concentración del iniciador.

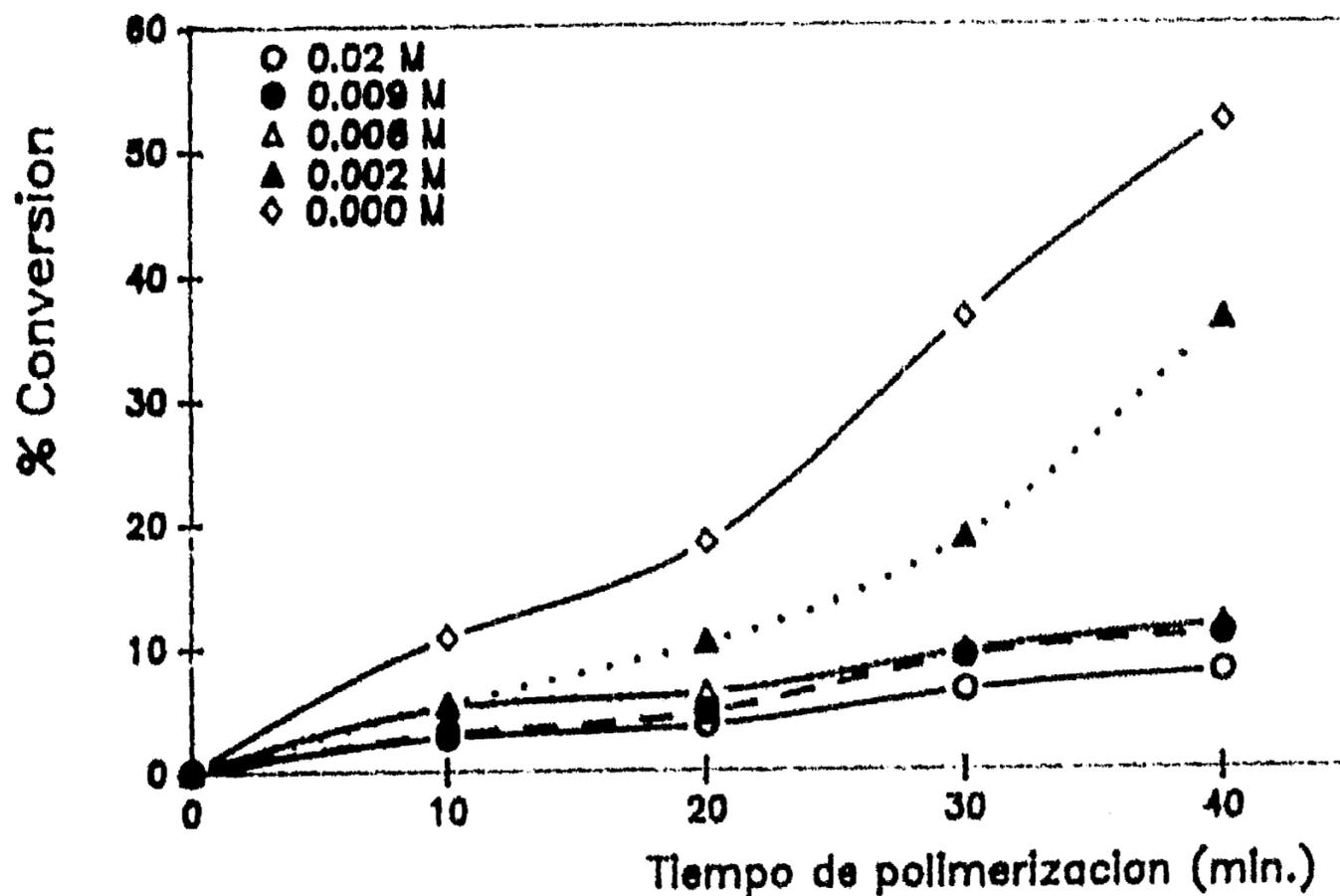


Figura 3.26) Gráfica comparativa del % de conversión obtenido por la polimerización del ACRILATO DE ETILO en benceno a diferentes concentraciones de DPB:

Temperatura de 50°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

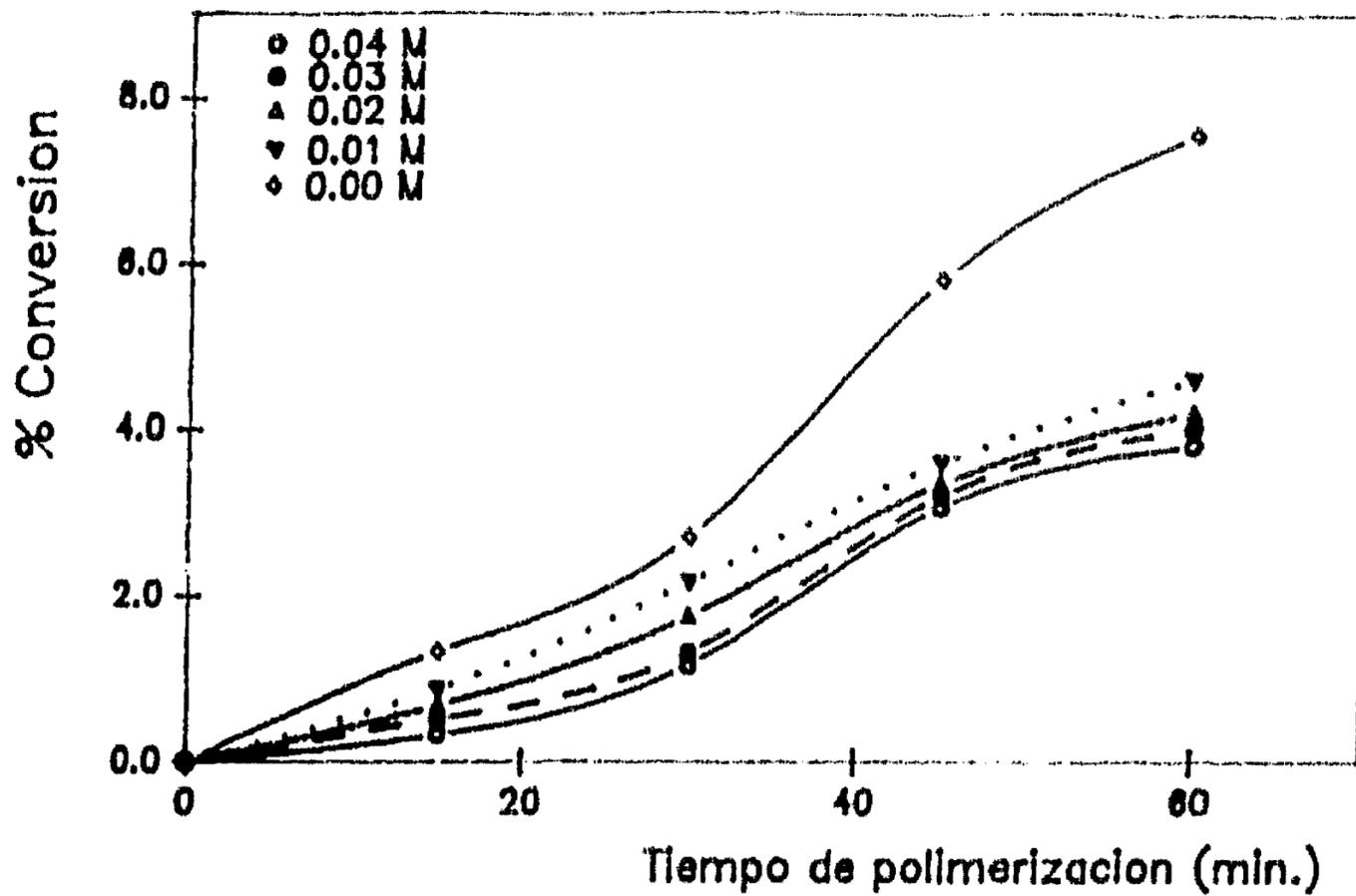


Figura 3.27) Gráfica comparativa del % de conversión obtenido por la polimerización del CLORURO DE VINILIDENO a diferentes concentraciones de DPB:

Temperatura de 60°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

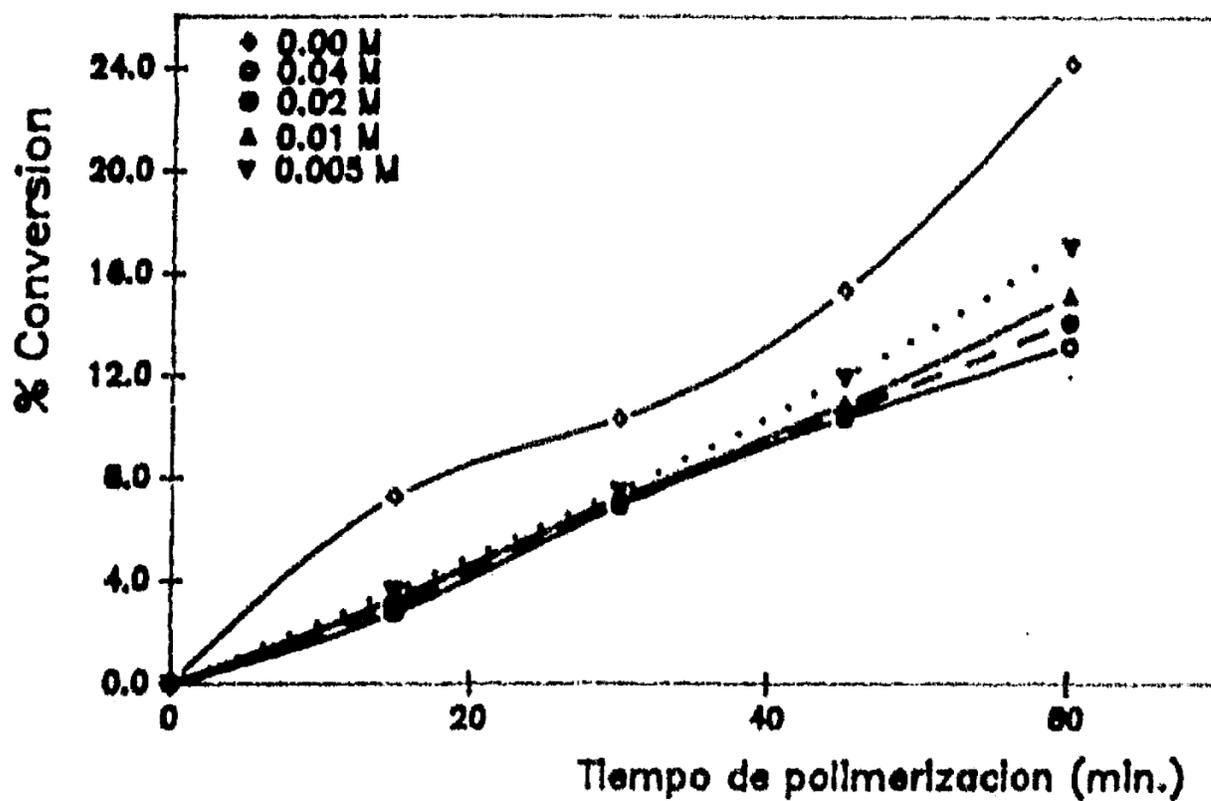


Figura 3.28) Gráfica comparativa del % de conversión obtenido por la polimerización del METACRILATO DE METILO a diferentes concentraciones de CPB:

Temperatura de 60°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

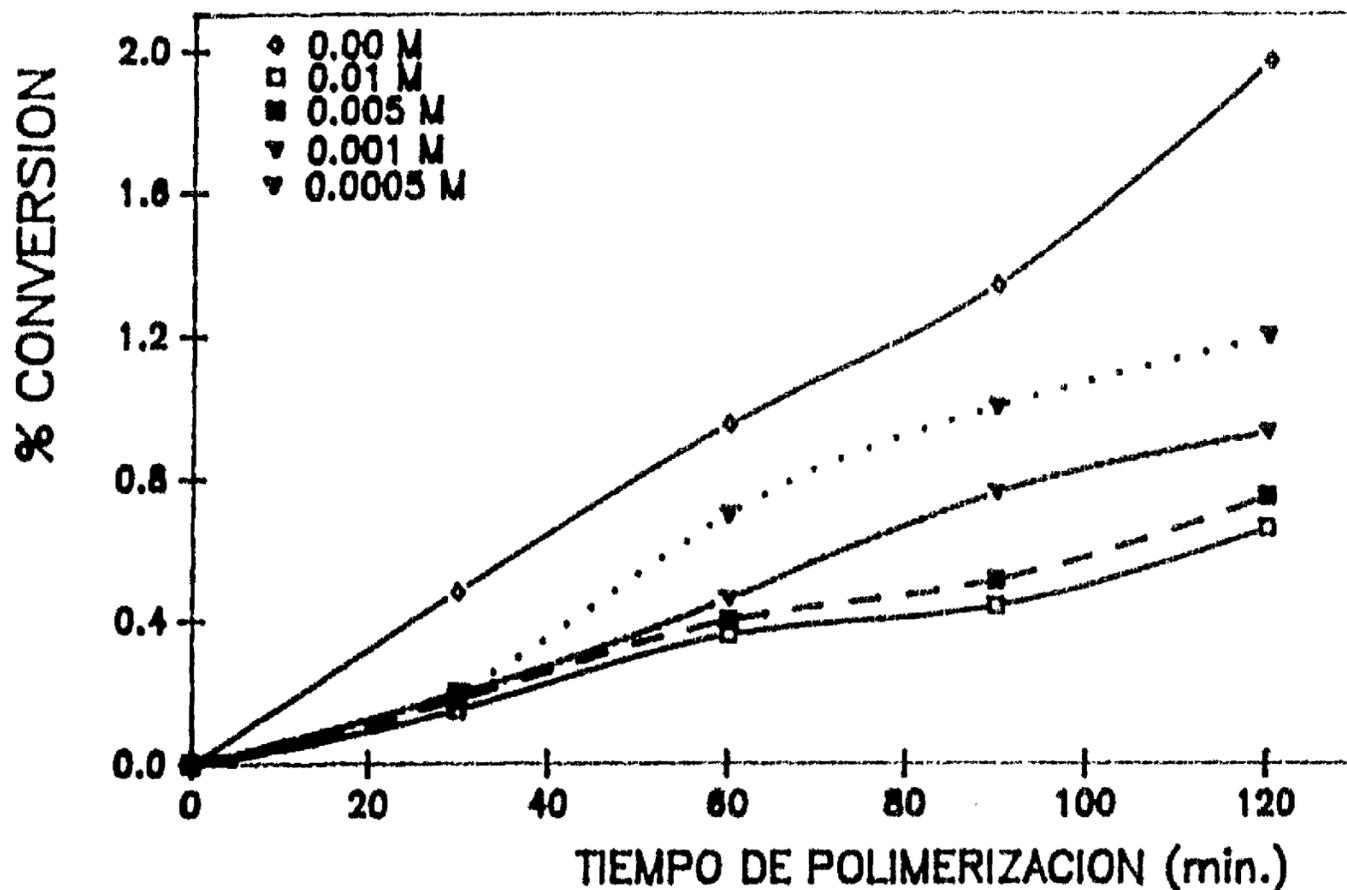


Figura 3.29) Gráfica comparativa del % de conversión obtenido por la polimerización del METACRILONITRILO a diferentes concentraciones de CPB:
Temperatura de 60°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

Al igual que la cantidad de polímero obtenida, el peso molecular de los polímeros dependen de la reactividad de los monómeros, del medio de reacción, del tiempo de polimerización y de los diversos compuestos que esten presentes durante la polimerización. Por lo tanto, al agregar los difenilbutadiinos, el peso molecular disminuye rápidamente hasta una concentración 0.01 M del diacetileno, como se observa en la figura 3.30. El peso molecular que se obtiene durante la polimerización, para cada uno de los monómeros vinílicos, varía con la concentración del difenildiaceitileno y con la naturaleza de este compuesto, siendo menor el peso molecular para los sistemas con CPB que con DPB, figuras 3.31 a la 3.34, esto también se observa en la parte 3.1.1 de esta tesis, con el estudio por espectroscopía ESR de metil metacrilato.

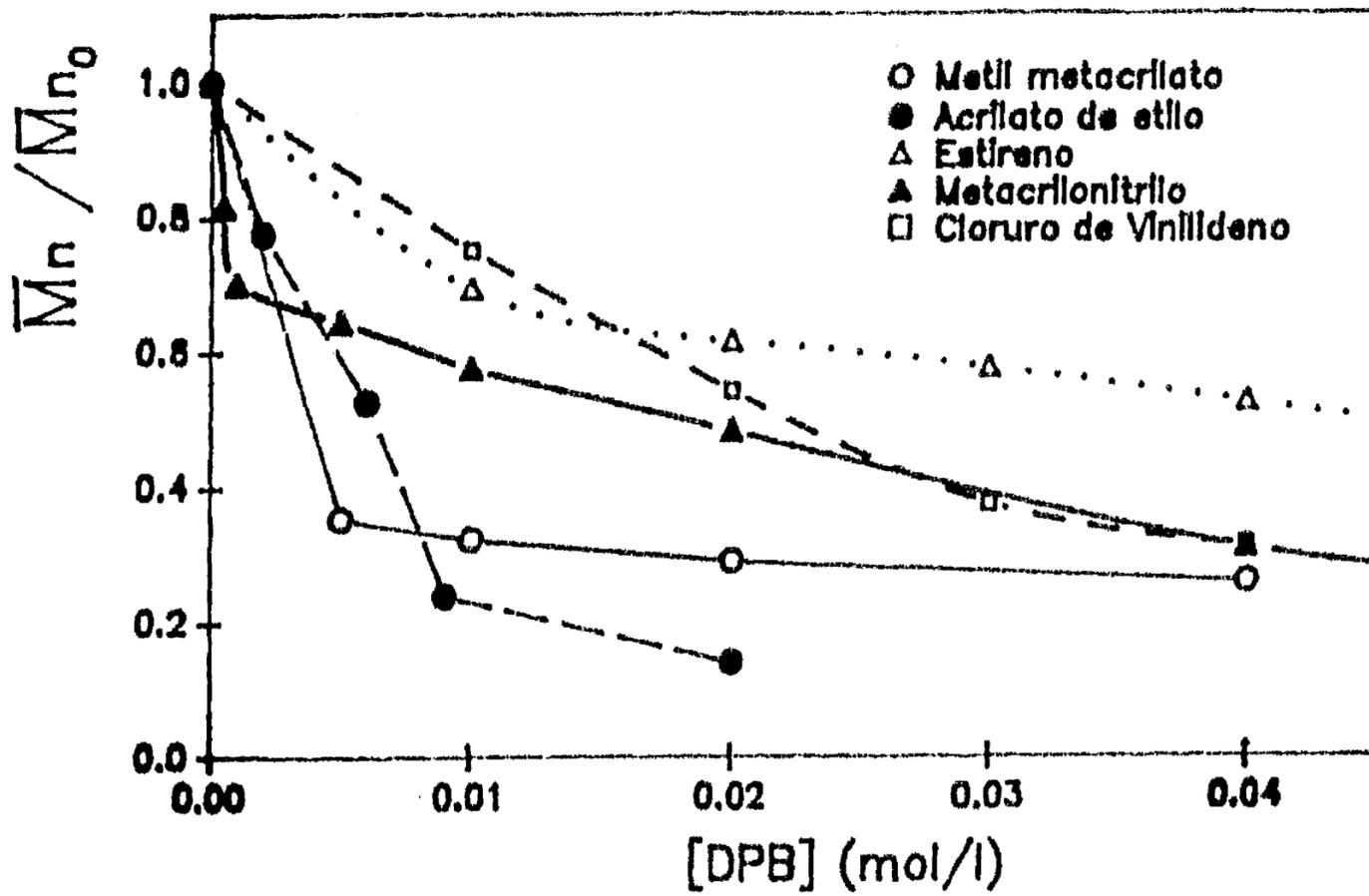


Figura 3.30) Razón de pesos moleculares para diversos sistemas Monómero-DPB, con tiempo de polimerización de 30 minutos: \bar{M}_n , peso molecular sin presencia de DPB.

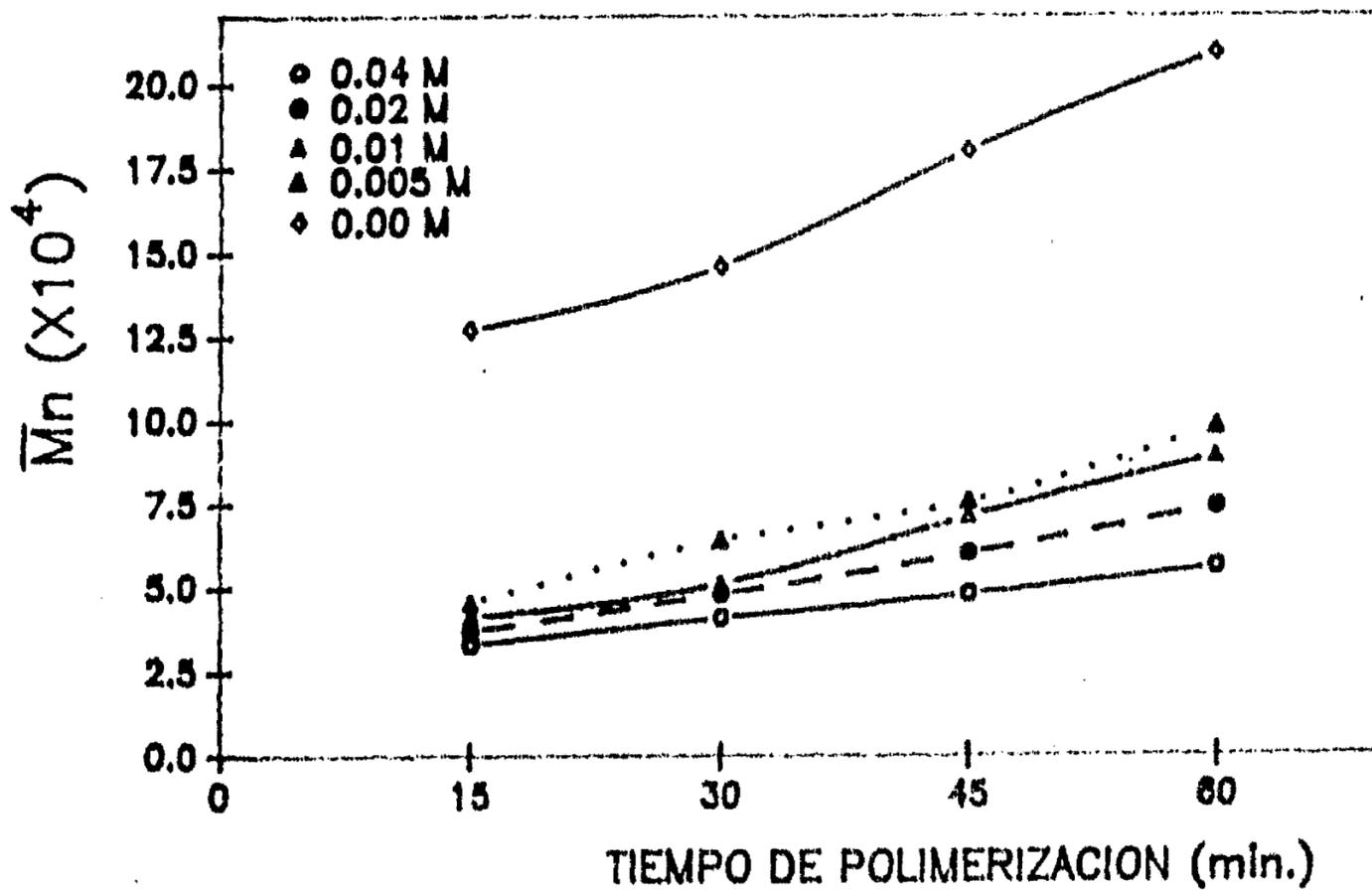


Figura 3.31) Gráfica comparativa del Peso molecular obtenido por la polimerización del METACRILATO DE METILO a diferentes concentraciones de DPB: Temperatura de 60°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

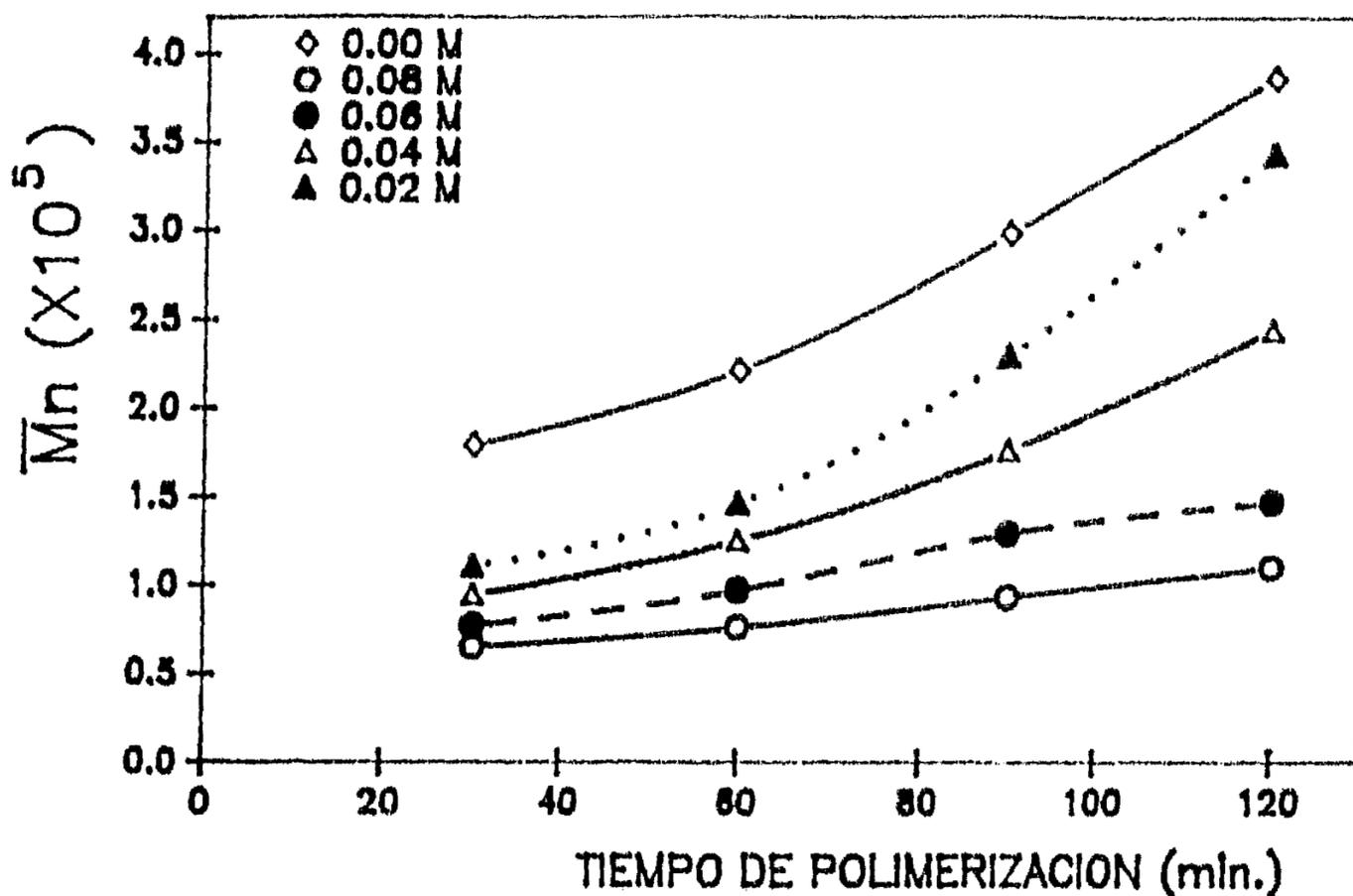


Figura 3.32) Gráfica comparativa del Peso molecular obtenido por la polimerización del ESTIRENO a diferentes concentraciones de DPB: Temperatura de 60°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

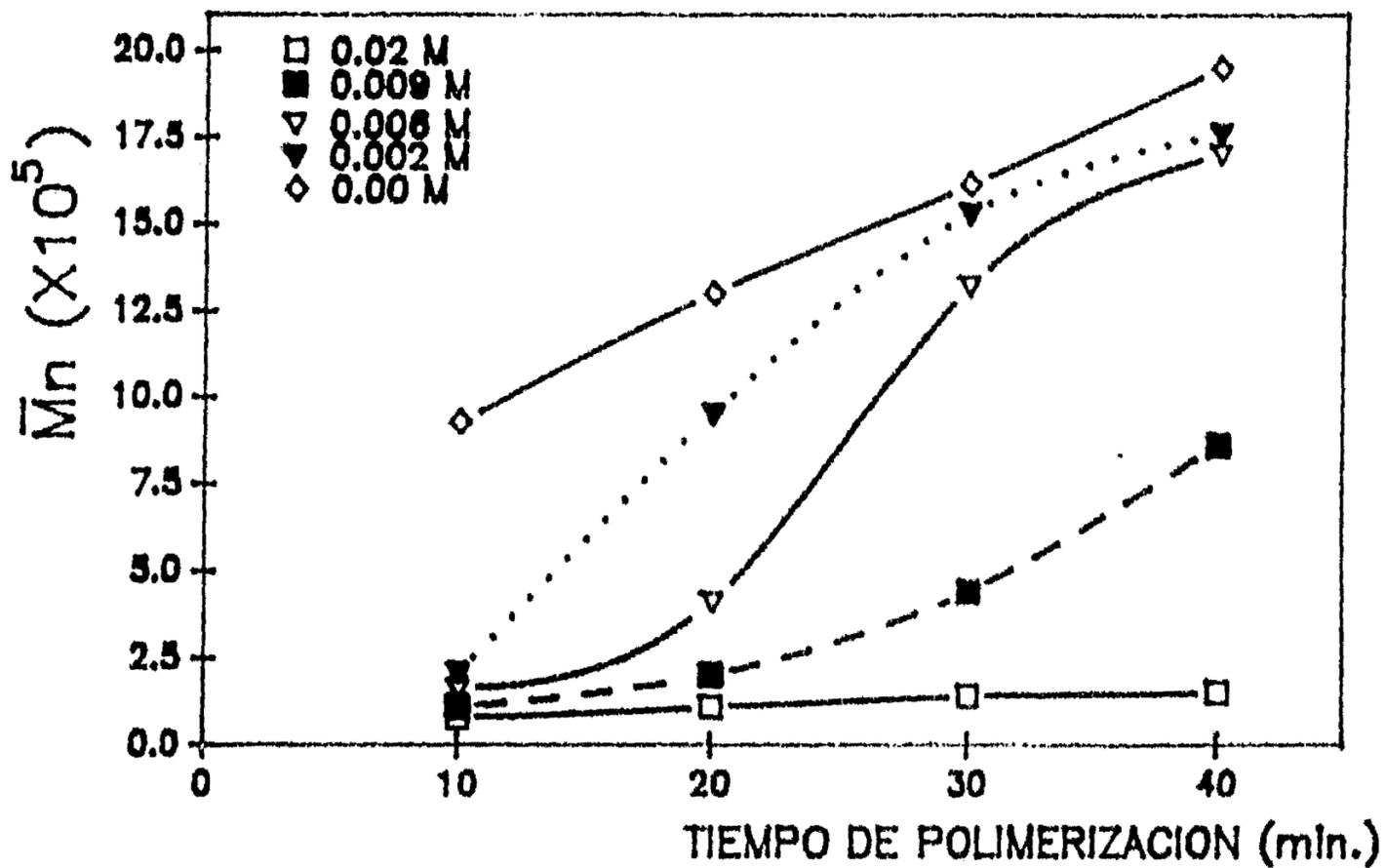


Figura 3.33) Gráfica comparativa del Peso molecular obtenido por la polimerización del ACRILATO DE ETILO en benceno a diferentes concentraciones de CPB: Temperatura de 50°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

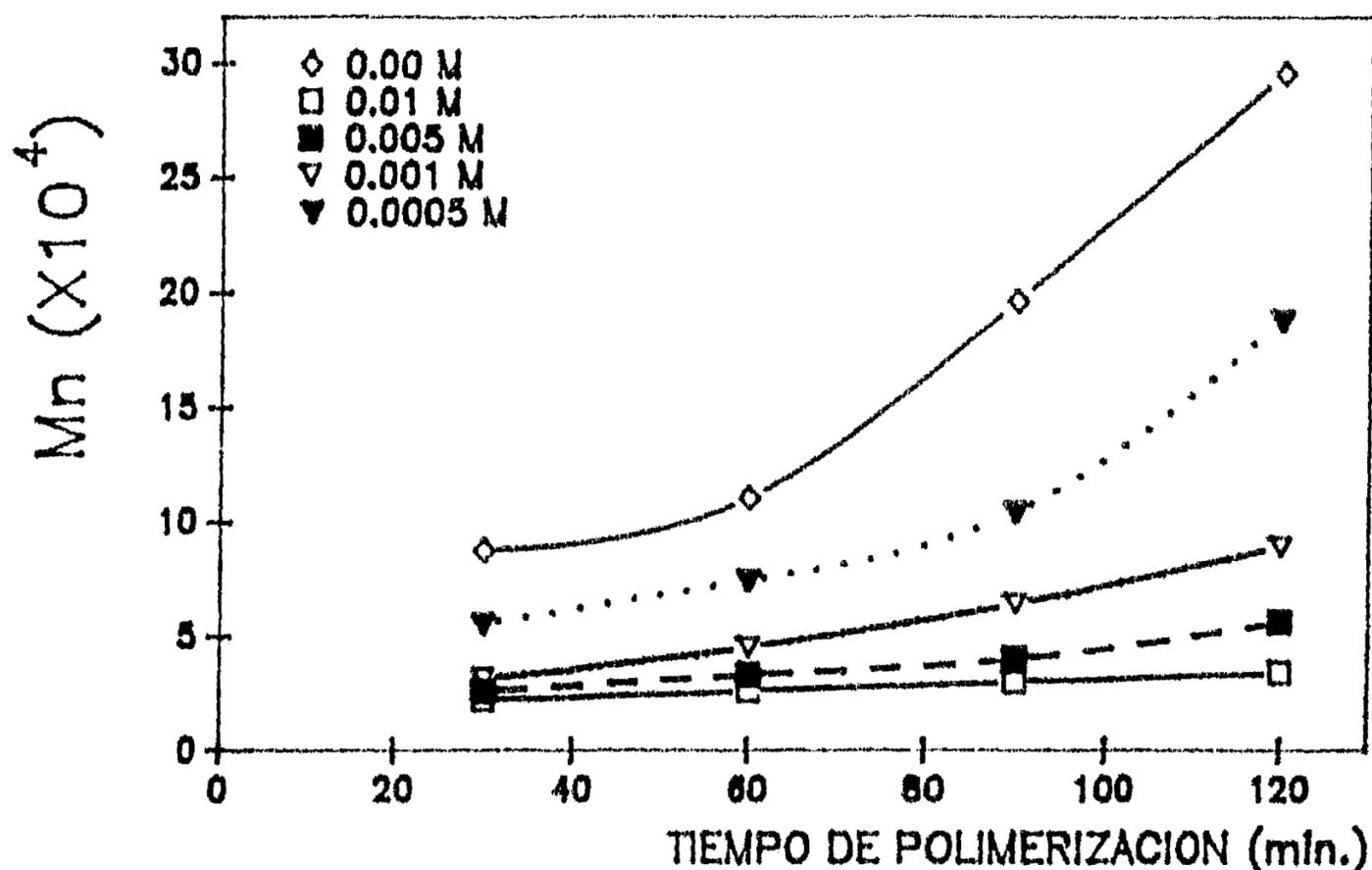


Figura 3.34) Gráfica comparativa del Peso molecular obtenido por la polimerización del METACRILONITRILO a diferentes concentraciones de CPB: Temperatura de 60°C y 0.02 M de AIBN como iniciador.

La caracterización por espectroscopía I.R. y U.V.-VIS. de los sistemas de polimerización conteniendo difenildiacetilenos y sin estos compuestos, se observa que los espectros que se obtienen corresponden a los espectros de los sistemas de polimerización en ausencia de difenildiacetilenos (figuras 3.14, 3.35 a la 3.37). Ya que al comparar los espectros de los sistemas con presencia de difenildiacetileno con los espectros en ausencia de este compuesto no se observa ninguna modificación en la estructura de estos últimos con respecto a los primeros. Si comparamos los espectros de los sistemas con difenildiacetilenos con el espectro del difenildiacetileno observamos que no existe una concordancia en la estructura de los espectros, por tanto podemos decir que los difenildiacetilenos no se incorporan a la cadena polimérica. A excepción del sistema CLORURO DE VINILIDENO-DIFENILDIACETILENO donde se observa, en la comparación de los espectros, que el difenildiacetileno se incorpora a la cadena polimérica, figuras

3.38 a la 3.40, ya que el difenildiacetileno se comporta como agente de transferencia de cadena degradativa o como una molécula de monómero para formar un copolímero, pues la estructura del espectro se modifica considerablemente tanto para el espectro del sistema en ausencia del diacetileno y del espectro del diacetileno solo.

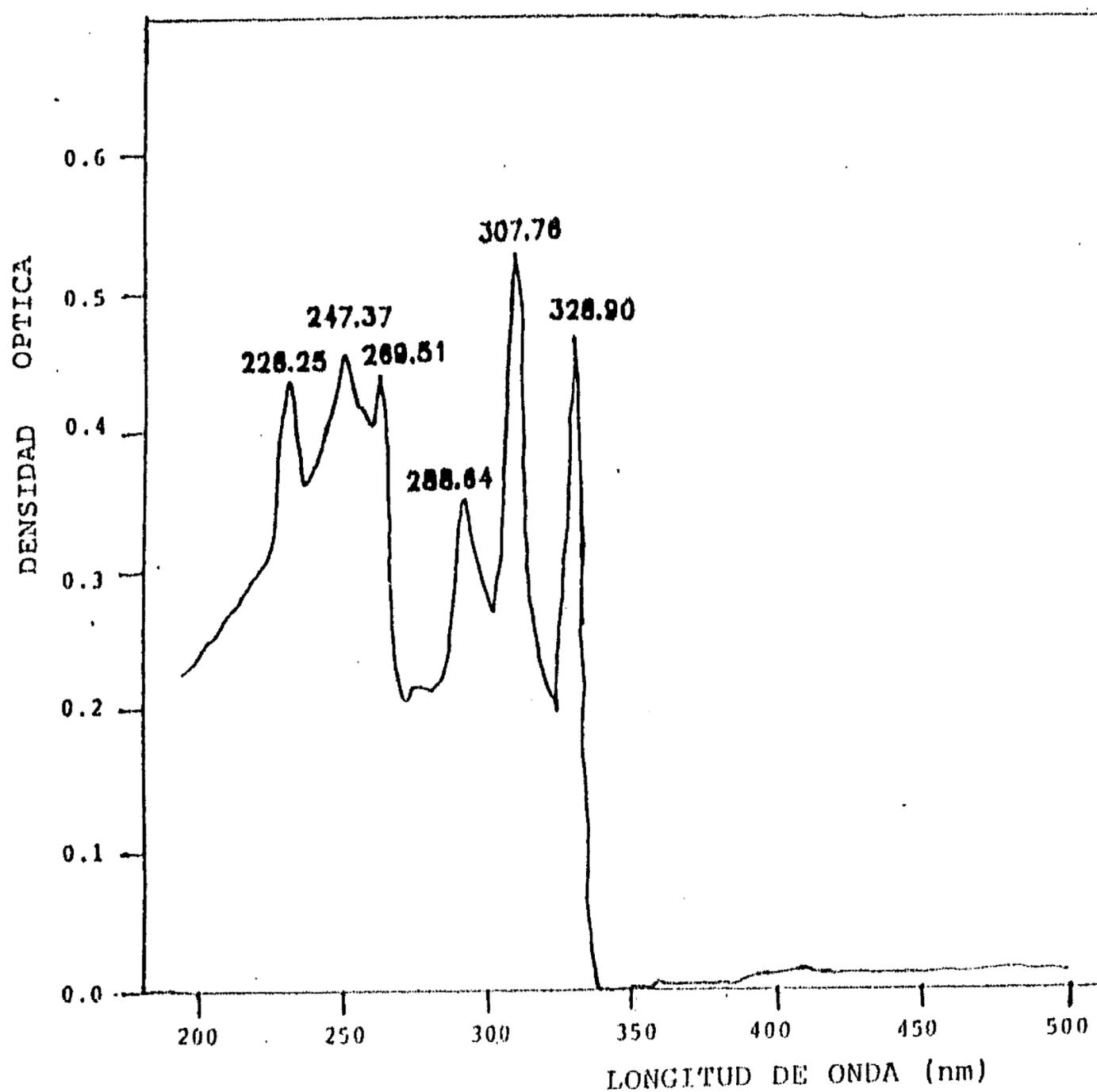


Figura 3.35) Espectro U.V.-VIS. de DIFENILBUTADIENO en solución con concentración 0.001 M en CH_2Cl_2

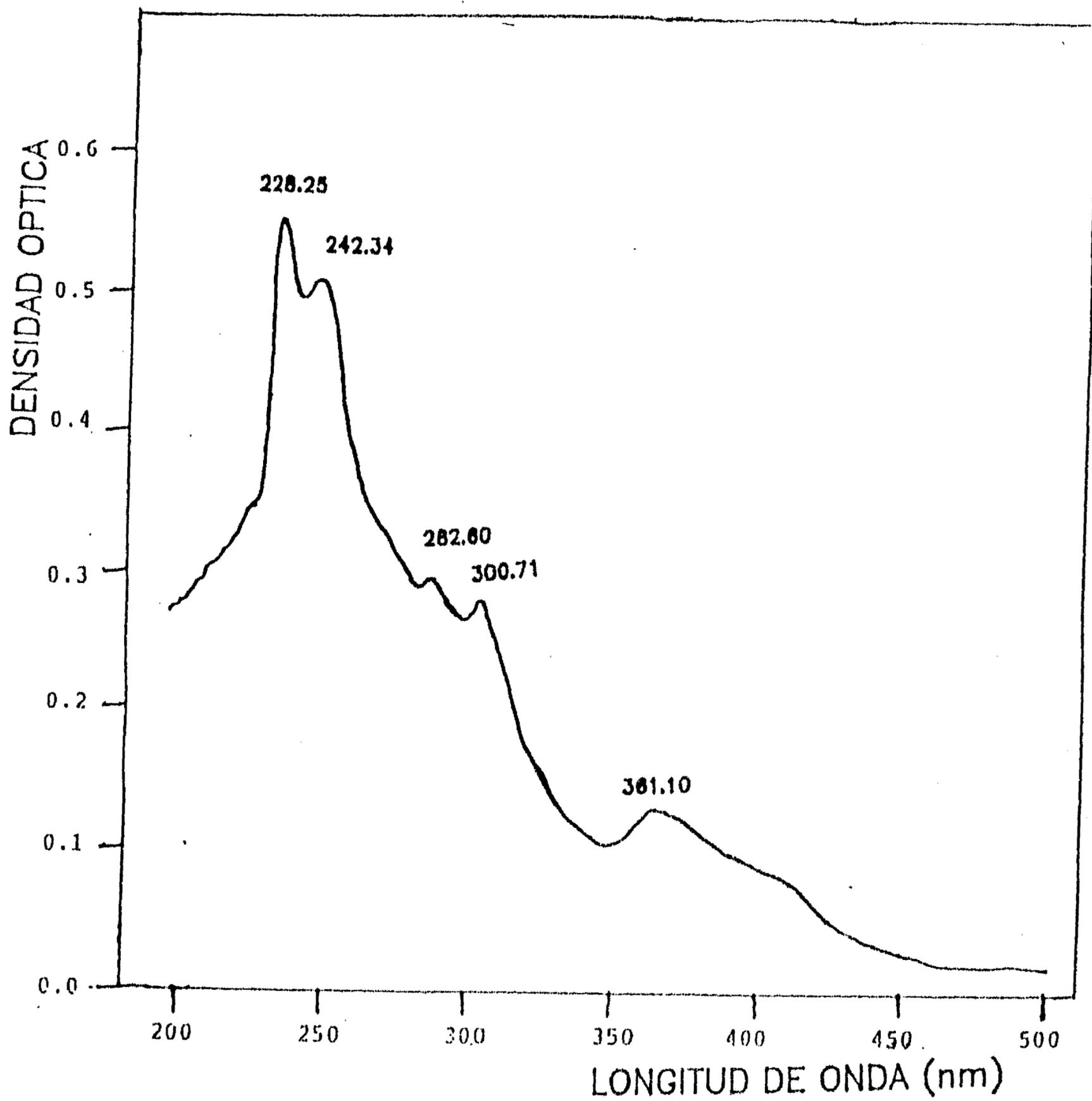


Figura 3.36) Espectro U.V.-VIS. de POLIMETACRILONITRILO en solución con concentración 0.01g/ml en CH_2Cl_2 sin la presencia de diacetileno, $M_n = 295,000$.

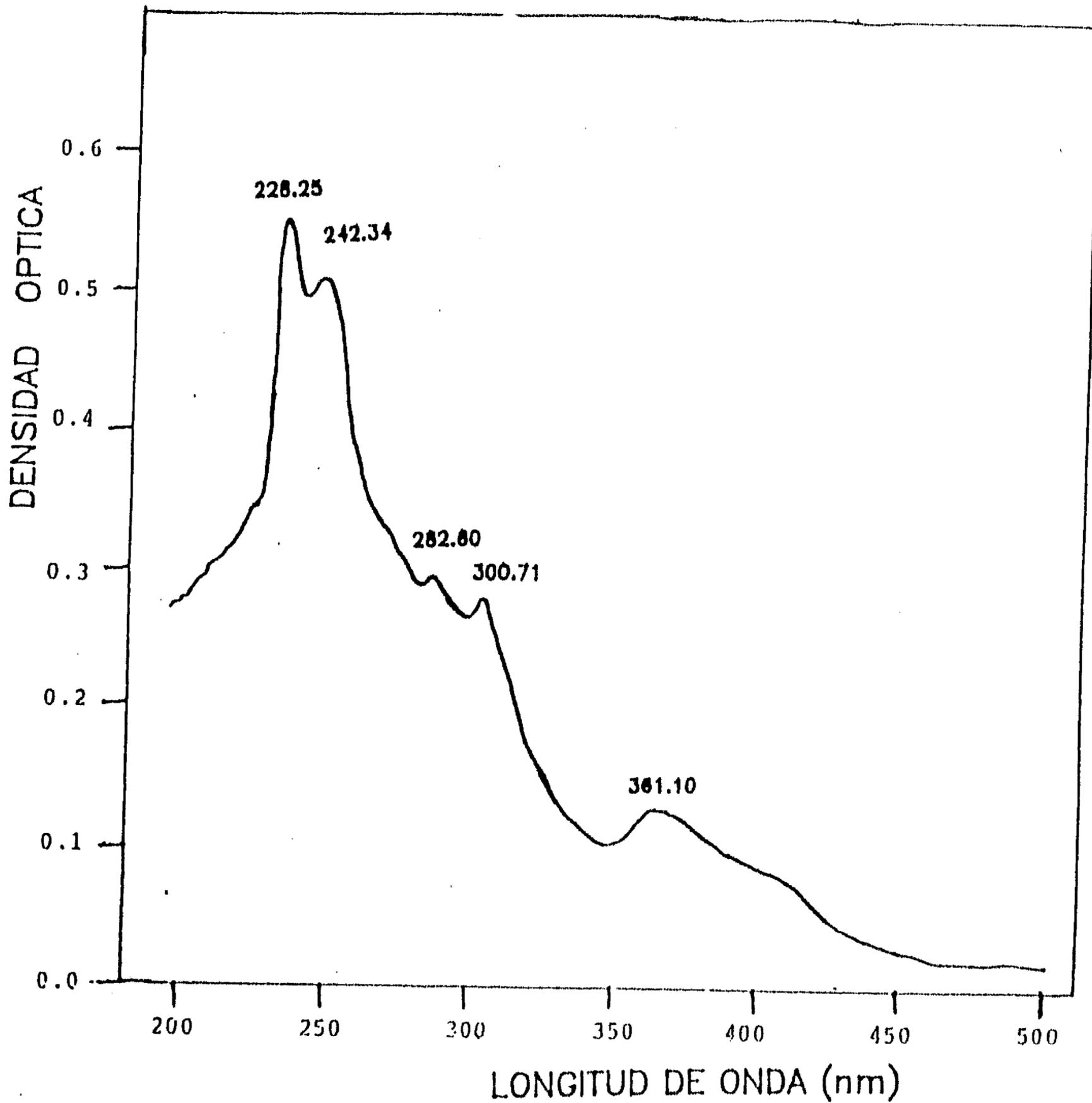


Figura 3.37) Espectro U.V.-VIS. de POLIMETACRILONITRILLO en solución con concentración 0.01g/ml en CH_2Cl_2 con la presencia de DPB, en concentración 0.02 M respecto al monómero, $M_n = 172,000$.

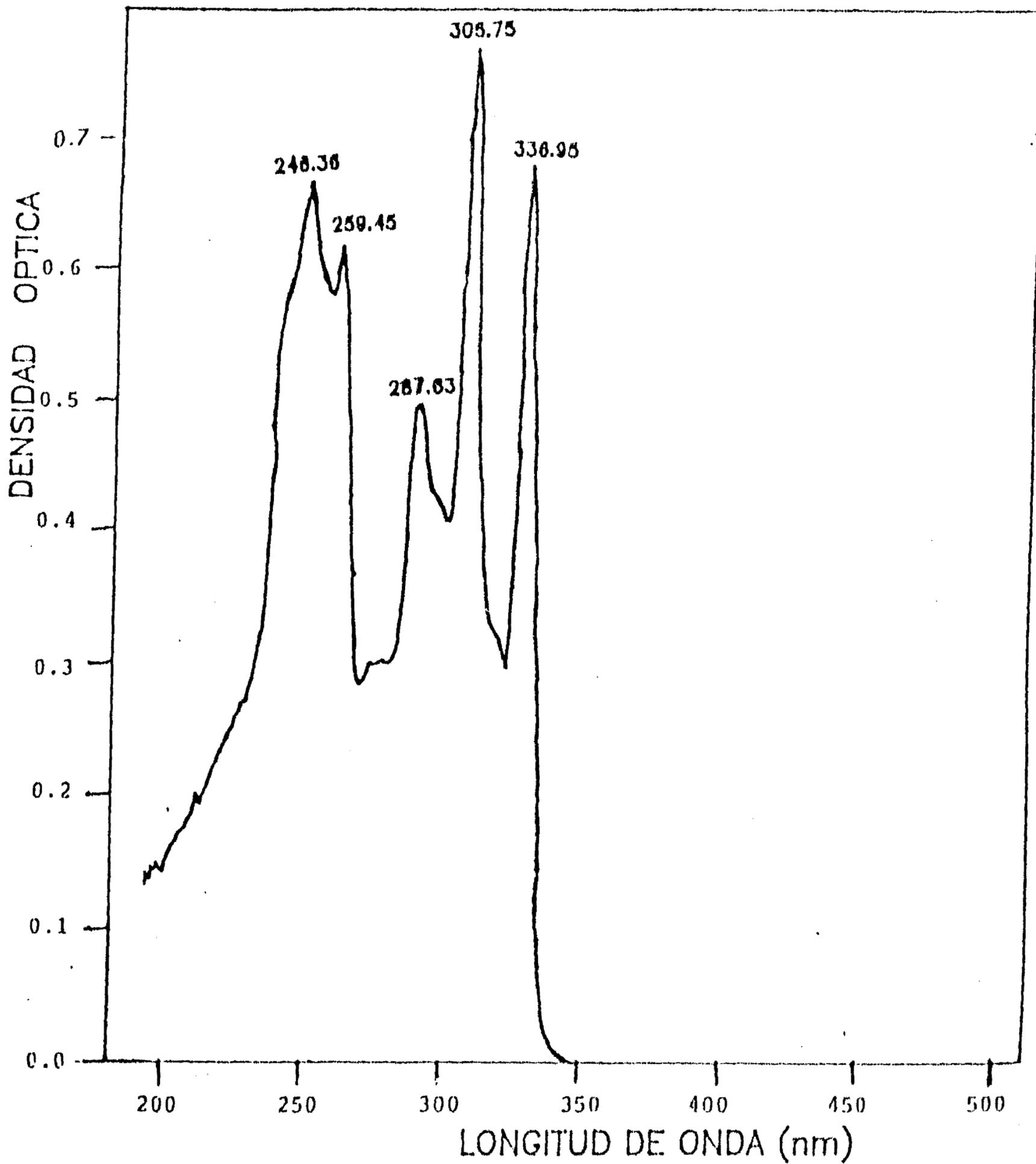


Figura 3.38) Espectro U.V.-VIS. de DIFENILBUTADIENO en solución con concentración 0.001 M en Tetrahidrofurano.

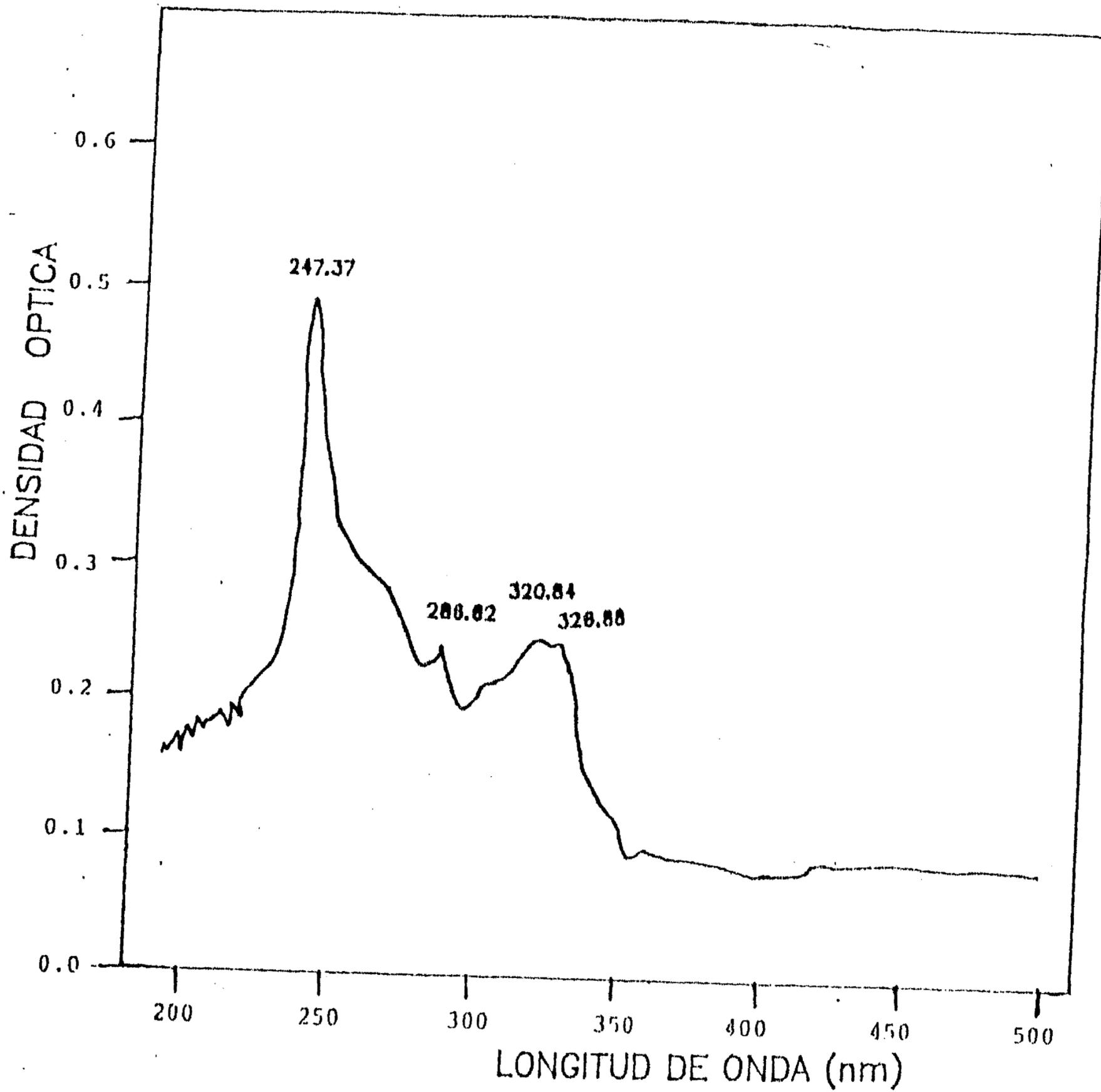


Figura 3.39) Espectro U.V.-VIS. de CLORURO DE POLIVINILIDENO en solución con concentración 0.01g/ml en Tetrahidrofurano sin la presencia de diacetileno, $M_n = 239,000$.

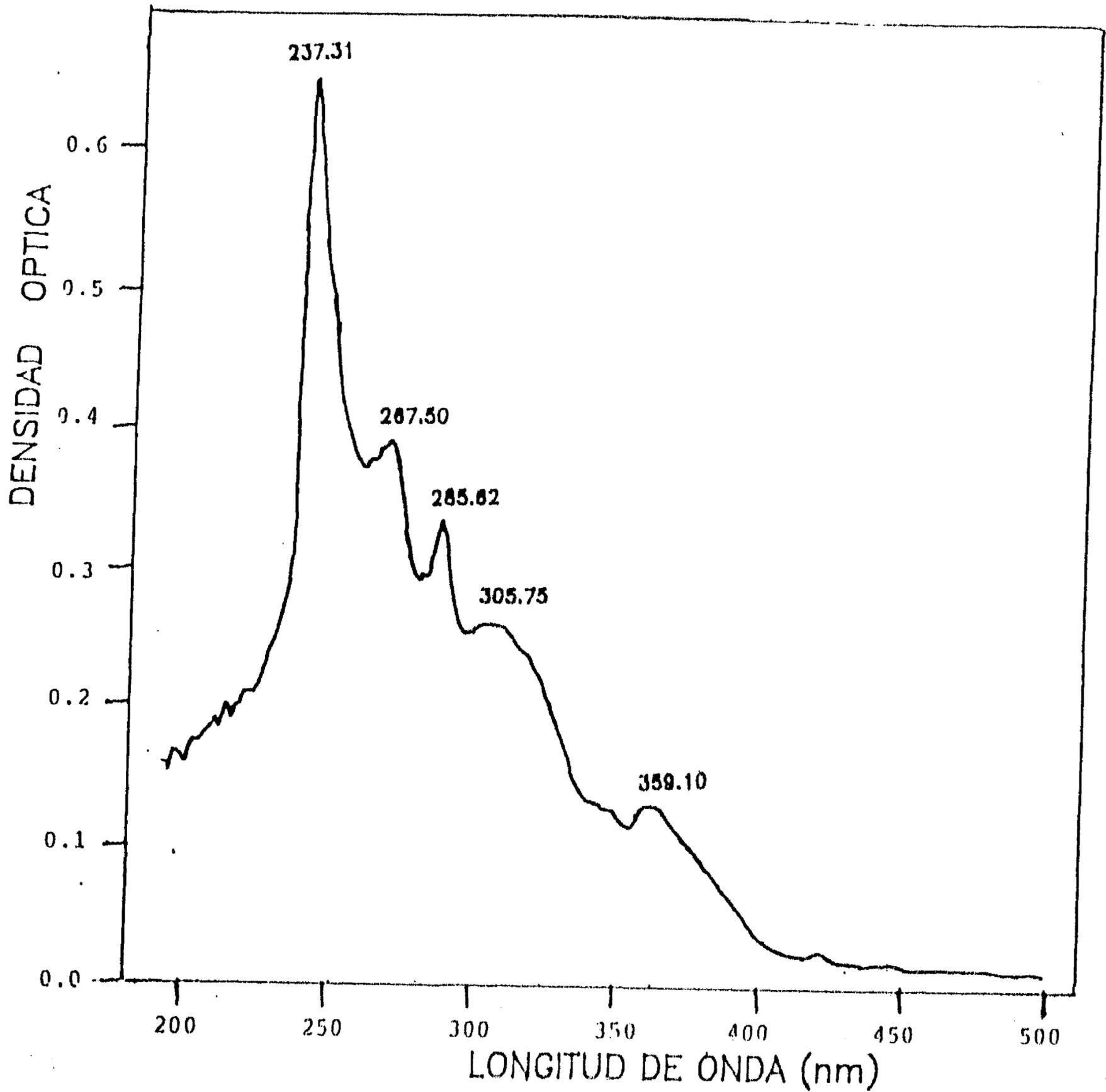
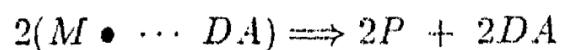


Figura 3.40) Espectro U.V.-VIS. de CLORURO DE POLIVINILIDENO en solución con concentración 0.01g/ml en tetrahidrofurano con la presencia de DPB, en concentración 0.02 M respecto al monómero, $M_n = 72,000$.

3.2) Conclusiones.

El estudio por espectroscopía ESR nos indica que los radicales vinílicos en crecimiento son estabilizados por los difenilbutadienos, como se muestra en los diferentes espectros obtenidos, tanto a las temperaturas de polimerización como a temperatura ambiente, también nos indica la probabilidad de obtener una terminación, durante el proceso de polimerización de la siguiente manera:



donde $M \bullet$ es el radical propagante, DA el difenildiacetileno y P el polímero formado, por lo que se deduce que existe una influencia de la densidad electrónica de los diacetilenos en la interacción que sucede, durante la polimerización, con los radicales vinílicos propagantes. Indicándonos ésto que los difenildiacetilenos usados presentan un orden de interacción de la siguiente forma:



por consiguiente los resultados obtenidos se ajustan correctamente con diferentes estudios de cinética que se han realizado hasta el momento.

La caracterización, de los polímeros obtenidos en presencia de los diferentes difenildiacetilenos, por espectroscopía IR y U.V.-VIS. muestra que estos últimos no se incorporan al polímero; debido probablemente a la estabilización y a efectos estéricos del radical terciario vinílico propagante, el cual es inhibido al adicionar un compuesto diacetilénico.

Lo que nos lleva a concluir que la magnitud de la interacción entre los radicales vinílicos y los compuestos diacetilénicos, depende principalmente de la densidad electrónica del diacetileno, creandose así un tipo de polimerización con radicales estabilizados.

Se descubrió que algunos diacetilenos con grupos aromáticos presentan radicales libres en estado puro y a temperatura ambiente, que interaccionan tanto con radicales transientes vinílicos como con radicales estables de DPPH. En cambio los diacetilenos no conjugados, como los diacetilenos con grupos uretano, al no presentar señal ESR indican que la estabilidad de los compuestos diacetilénicos con grupos aromáticos es debida a una estabilización por resonancia de los anillos aromáticos.

Por tanto, esta parte del trabajo de tesis es interesante desde el punto de vista del efecto que tienen como atrapadores de radicales libres las moléculas de diacetileno y no solamente sobre los sistemas de polimerización, sino también sobre los sistemas biológicos y fisiológicos.

Este estudio se hizo patente que las constantes de transferencia de diversos sistemas de polimerización monómero -diacetileno, no son tales. Puesto que los difenildiacetilenos no se incorporan a la cadena en crecimiento o generan otra cadena polimérica, sino solo interaccionan. Por tanto podemos indicar que para la mayoría de los sistemas en estudio son una medida relativa del proceso de interacción. Excepto para el sistema CLORURO DE VINILIDENO-DIACETILENO, por lo que se supone que para éste sistema que la constante obtenida si es la constante de transferencia de cadena degradativa, pero se requiere de un estudio más profundo para determinar con exactitud si verdaderamente reacciona el difenildiacetileno en este sistema de polimerización.

3.3) Aportaciones Originales.

La polimerización viviente de monómeros vinílicos por medio de radicales libres, tiene gran importancia desde el punto de vista industrial. Ya que los copolímeros en bloque se preparan por medio de la polimerización aniónica, lo que eleva el costo de producción.

Existen varios métodos de realizar un sistema viviente (vivo) de polimerización por radicales y muchos investigadores están involucrados en este tema. Sin embargo, aún no se ha encontrado un sistema de polimerización viviente. La interacción de radicales transientes con diacetilenos aromáticos da como resultado la estabilización de los radicales, lo cual fué descubierto y estudiado por Ogawa [ref. 4]. En este trabajo, se pretende estabilizar los radicales propagantes utilizando diacetilenos aromáticos con el fin de obtener un sistema viviente.

También se tiene como meta el obtener, por medio de polimerización por radicales libres, una angosta distribución de pesos moleculares que este bien controlada y posteriormente copolímeros en bloque.

En general, existe muy poca investigación sobre reacciones radicáticas de diacetilenos. Otra parte del trabajo pretende estudiar la interacción entre los radicales de diacetileno con el radical estable de DPPH, para saber que comportamiento siguen este tipo de reacciones en los diacetilenos.

Además éste trabajo nos da varias líneas de investigación, como por ejemplo el estudio de diacetilenos aromáticos solubles en agua como estabilizadores de radicales en sistemas biológicos y fisiológicos, ya que varias enfermedades y el envejecimiento son causados por radicales libres.

BIBLIOGRAFIA

- [1] STEVENS, M. P.; *Polymer Chemistry, an introduction*, 2a. ed., Oxford University Press, USA(1990).
- [2] CANTOW, H. J.; Polydiacetylenes, *Adv.in Polymer Sci.*, **63**, Berlin (1984).
- [3] BLOOR, D., CHANCE, R. R.; *Polydiacetylenes*, Martinus Nijhoff Publishers, Holanda (1985).
- [4] HWANG, J.S. AND OGAWA, T.; *Polym. Bulletin*, **23**, 239-245(1990).
- [5] MISIN, V. M. AND CHERKASHIN, M. I.; *Russ. Chem. Rev.*, **54**,(6), 562-593(1985).
- [6] FIESER, M.; *Reagent for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience Publication, vol. 12, USA (1989).
- [7] CREMLYN, R. J. W. AND STILL, R. H.; *Named and Miscellaneous Reactions in practical Organic Chemistry*, Heinemann Educational Books LTD., Gran Bretaña (1967).
- [8] RNBY, B. AND RABEK, J.F.; *ESR Spectroscopy in Polymer research*, Springer-Verlag, Alemania (1977).
- [9] PRYOR, W. A.; *Free Radicals*, McGraw-Hill Book Company, USA (1966).
- [10] BASS, A. M. AND BROIDA, H. P.; *Formation and trapping of free radicals*, Academy Press, USA (1960).

- [11] NONHEBEL, D. C., ET. AL.; *Radicals*, Cambridge University Press, Gran Bretaña (1979).
- [12] PSHEZHETSKII, S. YA., ET. AL.; *EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, Israel (1974).
- [13] ALGER, R. S.; *Electron Paramagnetic Resonance: techniques and applications*, Interscience Publishers, USA (1968).
- [14] EWING, G. W.; *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 5a. ed., McGraw-Hill Book Co., Singapur (1985).
- [15] DYKSTRA, C. E.; *Quantum Chemistry & Molecular Spectroscopy*, Printice-Hall, Inc., USA (1992).
- [16] NAVARRO, R.E. Y OGAWA, T.; *J.Polym.Sci., Poly.Chem.*,**27**,2143(1989).
- [17] BURILLO, G., ET. AL.; *J.Polym.Sci., Poly.Chem.*,**30**,2159(1992).
- [18] CANIZAL, G., ET. AL.; *J.Polym.Sci., Poly.Chem.*,**32**,3147(1994).
- [19] BURILLO, G., ET. AL.; *J.Appl.Polym.Sci., Poly.Sym.*,**49**,1(1991).
- [20] CHANG, T. AND VAHN, A. H.; *Electron Paramagnetic Resonance Intensity Standard: SRM-2601; Description and Use*, National Bureau of Standards Special Publication, National Bureau of Standard, Washington, D.C., 1978, Pub. No.260-59.
- [21] WERT, C. A. AND THOMSON, R. M.; *Physics of Solids*, McGraw-Hill Book Company, Inc., Japan(1964).
- [22] WERTZ, J. E. AND BOLTON, J. R.; *Electron Spin Resonance, elementary theory and practical applications*, McGraw-Hill Book Company, Inc., USA(1972).