

41
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS
POLIESTERES Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

SIMON SANCHEZ GARCIA

L



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	GUSTAVO GARCÍA DE LA MORA
VOCAL	ERNESTINA CERVERA FLORES
SECRETARIO	TAKESHI OGAWA MURATA
1^{er} SUPLENTE	ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA
2^{do} SUPLENTE	JOSÉ GUSTAVO ÁVILA ZARRAGA

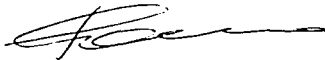
**ESTE TEMA FUE DESARROLLADO EN LAS INSTALACIONES DEL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, DE LA
U.N.A.M.**

ASESOR DEL TEMA



DR. TAKESHI OGAWA MURATA

SUPERVISOR TÉCNICO



DR. SERGEI FOMINE

SUSTENTANTE



SIMÓN SÁNCHEZ GARCÍA

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES DE MATERIALES . UNAM.**

**ÉSTE TRABAJO DE TESIS, FORMA PARTE DE UN PROYECTO
DE INVESTIGACIÓN SOBRE POLÍMEROS QUE CONTIENEN
GRUPOS DIACETILENICOS EN SU CADENA PRINCIPAL Y QUE
LA DIRECCIÓN GENERAL DE ASUNTOS PERSONALES
ACADÉMICOS (DGAPA) FINANCIO POR MEDIO DEL
CONTRATO No. IN101793.**

DEDICATORIAS

- **A la memoria de mi hermano Jaime, por haber sido siempre mi mejor amigo.**
- A mis padres, por el simple hecho de haberme dado la vida, principalmente a mi madre porque siempre me apoyo en todo momento y me dio todo su amor.**
- **Especialmente a mi hermana Silvia, por ser una persona tan noble de las que da todo sin pedir nada a cambio y que quiero mucho.**
- A mis hermanos : Andrés, Ernesto, Diana y Sandra por su apoyo amor y cariño.**
- **A mi esposa Angeles por su compañía, apoyo y amor que me ha brindado todos estos años.**
- **A mis cuñadas, cuñados y sobrinos por brindarme su apoyo y gratos momentos**

AGRADECIMIENTOS

- **Al Dr. Takeshi y al Dr. Sergei, por haberme brindado esta oportunidad de aprender de ellos y por su amistad y comprensión.**
- **Al Dr. Gustavo de la Mora y a la maestra Ernestina Cervera por sus consejos y ayuda, para que este trabajo concluyera bien**
- **A Miguel A. Canseco por su gran amistad y a todos los del laboratorio de polímeros**
- **A todas las personas del Instituto de Investigaciones de Materiales que contribuyeron a que este trabajo se realizara**
- **A mis amigos de la Facultad de Química : Sergio, Javier, Toño, Edgar, Hector, Nieves, Gloria y en general a todos los que hicieron gratos los momentos de mi vida en esta facultad**

ÍNDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO I

1 Introducción	3
Objetivos	4
Aspectos generales	5
1.1 Los Polímeros	5
1.1.1 Copolímeros	6
1.1.2 Copolímeros de bloque	6
1.1.3 Copolímeros de injerto	7
1.2 Tipos de reacciones de condensación	7
1.2.1 Poliésteres	7
1.2.2 Transesterificación	8
1.2.3 Esterificación directa	9
1.2.4 Cloruros de ácidos y glicoles	9
1.2.5 Anhídrido y glicol	10
1.3 Diferencias entre la polimerización en cadena y por etapas	10
1.4 Comportamiento térmico	11
1.5 Técnicas de análisis térmicos	11
1.6 Comportamiento mecánico	12
Aspectos particulares	13
1.7 Diacetilenos	13
1.8 Polímeros que contienen grupos diacetilenos	14

CAPÍTULO II

Parte experimental	26
2 Síntesis de monómeros	27
2.1 Síntesis del 1,10 dipropargil dodecanato (A)	27
2.2 Síntesis del propargil tereftalato (B)	29
2.3 Síntesis del 4,4'-dipropargiloxidifenil (C)	30
2.4 Síntesis del 4,4'-Bis((carbopropargil)pentóxi)difenil (D)	31
2.5 Polimerización general	34

CAPÍTULO III

Resultados	36
------------	----

CAPÍTULO IV

Análisis de resultados y discusión	38
------------------------------------	----

CAPÍTULO V

Conclusiones	43
--------------	----

REFERENCIAS	45
-------------	----

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los polidiacetilenos (PDA) son una clase de polímeros que llaman la atención a nivel mundial por su gran importancia en el campo de la tecnología.

Se pueden obtener muestras de estos PDA con un solo cristal y fibras con alta orientación por medio de la polimerización en el estado sólido. A este tipo de reacciones de polimerización se le conoce como Reacción Topoquímica, que se lleva a cabo por medio de radiación o por calentamiento, en este tipo de polimerización se experimenta una transición directa del monomero cristalino al polímero cristalino sin ningún cambio significativo en la estructura del cristal y como este proceso se lleva a cabo completamente en estado cristalino se obtienen PDA altamente conjugados. Algunos PDA tienen propiedades importantes y especiales, por ejemplo una de las más importantes es la propiedad de Cristal-Líquido y su aplicación es de suma importancia en Óptica no Lineal (ONL). También las reacciones de polimerización topoquímica y entrecruzamiento entre otras tienen una gran importancia en la industria, por lo que muchas investigaciones están enfocadas a la aplicación de estos polímeros en el campo de la microelectrónica moderna y en el de la computación.

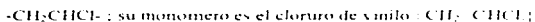
OBJETIVOS

- Sintetizar, una serie de poliésteres y copoliésteres procesables, que contienen grupos diacetilenos en sus cadenas principales.
- Obtener películas por métodos comunes; como el de la evaporación del disolvente.
- Obtener redes de polidiacetilenos en las películas formadas por medio de calentamiento o bombardeo de electrones .
- Estudiar sus propiedades químicas (reactividad de los grupos diacetilenos en las cadenas), así como sus propiedades físicas (térmica, mecánica, morfología, etc.) de estas películas con redes de polidiacetilenos.

ASPECTOS GENERALES

1.1 LOS POLÍMEROS

Un polímero es una molécula grande, formada por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, en otros las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero se le conoce como monómero del que se forma el polímero. Así por ejemplo la unidad repetitiva del policloruro de vinilo es



La longitud de la cadena del polímero está especificada por el número de unidades que se repiten en la misma. Esto se llama grado de polimerización. El peso molecular del polímero, es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Utilizando el policloruro de vinilo como ejemplo, un polímero de grado de polimerización 1000 tiene un peso molecular de $63 \times 1,000 = 63,000$.

El estudio de las propiedades de los polímeros comenzó gradualmente y al principio casi todos ellos fueron llamados anómalos, pues tenían propiedades diferentes de los compuestos de bajo peso molecular. Pronto se cayó en cuenta que las moléculas de los polímeros son mucho mayores que de las sustancias ordinarias. Se demostró que las supuestas propiedades anómalas de los polímeros eran normales para tales materiales.

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

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

Staudinger estuvo entre los que reconocieron el gran tamaño de las moléculas de los polímeros y en utilizar la dependencia de algunas propiedades físicas con el peso molecular, tal como la viscosidad de las soluciones diluidas. Unos años más tarde, Lansing distinguió inequívocamente algunos pesos moleculares obtenidos experimentalmente. (1)

1.1.1 COPOLÍMEROS

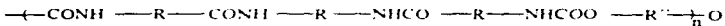
A las cadenas que contiene arreglos casuales de dos unidades distintas se le conoce como un "copolímero".

Un copolímero casual es formado por una polimerización al adicionar una mezcla de dos diferentes monómeros, A y B (el grado de casualidad depende de la relativa cantidad y reactividad de A y B) y han sido representados como:

AABAABBABAAB al azar

ABABABABABABAB alternado

ejemplo de Copolímeros alternado⁽²⁾



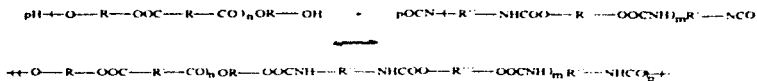
El producto de polimerización de condensación requiere de dos monómeros diferentes que proporcionen los grupos funcionales necesarios, por ejemplo un diácido o una diamina, no son copolímeros, porque estos solo contienen una unidad repetitiva, sin embargo dos diferentes diaminas que sean usadas como unidades repetitivas, el producto será un copolímero.

1.1.2 COPOLÍMEROS EN BLOQUE

Bajo ciertas condiciones, la cadena lineal al formarse puede contener grandes bloques de dos unidades repetitivas combinadas en la cadena, los polímeros en bloque permite ampliar el intervalo entre Tg (temperatura de transición vítrea) y Tm (temperatura de transición de fusión) obteniendo materiales cuyas características son una combinación de los homopolímeros correspondientes. Si el polímero obtenido con el monómero A tiene unos valores de Tg y Tm mas altos que los obtenidos con B, la copolimerización de A y B en secuencias repetitivas, suficientemente largas como para permitir una cristalización, independiente de cada tipo de estructura, produce un copolímero con una Tm muy proxima a la del homopolímero A, pero con una Tg inferior a la de este, debido a la presencia de la fase amorfa de B. Esta modificación de propiedades se aplica industrialmente, por ejemplo, en la copolimerización del propileno con el etileno, para alterar ciertas características. Un copolímero de bloque se puede representar esquemáticamente como :

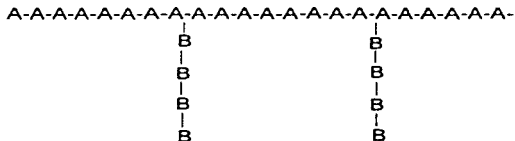
AAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBB

ejemplo⁽²⁾ :



1.1.3 COPOLÍMEROS DE INJERTO

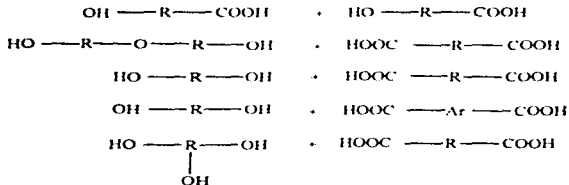
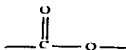
Bajo condiciones especiales, unidades repetitivas de B ramificadas han sido injertadas a una cadena lineal A. Esta estructura es conocida como un copolímero injertado.⁽³⁾
Representación esquemática



1.2 TIPOS DE REACCIONES DE CONDENSACIÓN

1.2.1 Poliésteres :

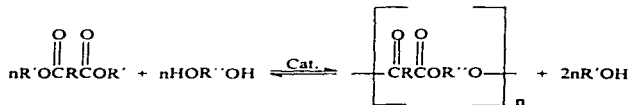
A continuación se mostrarán algunas de las reacciones generales de formación de poliésteres con preferencia sobre los métodos específicos para obtener polímeros prácticos; en general se pueden obtener por cualquier método que pueda aplicarse a un éster ordinario, teniendo en cuenta las restricciones usuales que se usan en la preparación de polímeros. La reacción debe de dar un polímero con alto rendimiento sin contaminación del reactivo inicial, con estos dos factores siempre presentes, podemos asentar como métodos más generales para obtener poliésteres las siguientes reacciones⁽⁴⁾ :



1.2.2 Transesterificación.

Este proceso con frecuencia da buenos resultados. Así, ácidos insolubles tal como el tereftálico da un éster metílico soluble y por este motivo puede usarse para una transesterificación; el catalizador de la reacción es ordinariamente una sal básica y con frecuencia se utilizan alcoholatos de sodio, magnesio, aluminio y litio. Como el alcohol debe de ser eliminado a tan bajo punto de ebullición como sea posible, se escogen los ésteres metílicos (bajo punto de ebullición del metanol), este método se utiliza extensamente en la preparación de politeraftalato de etilenglicol. En la reacción que se efectúa una esterificación y una transesterificación es muy importante tener en cuenta que la proporción de los reactivos prácticamente se utiliza un exceso de glicol al principio y se elimina posteriormente por destilación para lograr una proporción que permita sólo la formación de polimeros de alto peso molecular

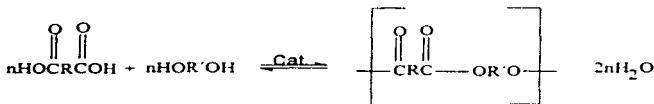
ejemplo⁽⁴⁾:



1.2.3 Esterificación Directa.

Esta reacción se realiza con normalidad y con frecuencia, mientras que no existan problemas de solubilidad, el catalizador es generalmente una sal metálica, el agua que se forma en la reacción se debe de eliminar continuamente y así mismo se cuidara del control de la temperatura, con el objeto de que no se produzca la hidrólisis del ester. El problema práctico más difícil surge de la eliminación del agua de la masa viscosa del polímero, el catalizador no debe de ser tan activo como para originar la formación de un éster a partir de dos unidades del glicol, porque esta reacción secundaria destruiria las proporciones estequiométricas de los grupos reaccionantes y sera causa de introduccion de una nueva unidad monomérica en la cadena y como consecuencia alguna irregularidad casual que implica un punto de fusión más bajo y propiedades diferentes a las del verdadero polímero de glicol utilizado.

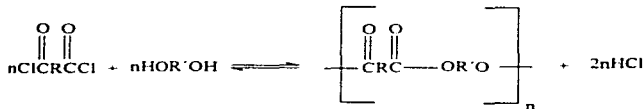
Ejemplo⁽⁴⁾:



1.2.4 Cloruros de Ácido y Glicoles.

El método tiene limitaciones con algunos glicoles al realizar alguna reacción secundaria, destruyéndose un hidroxilo del glicol y produciéndose la terminación de la reacción de polimerización formándose polímeros de bajo peso molecular: esto no ocurre cuando se utilizan aceptores básicos para el HCl que favorecen la reacción de polimerización. Flory y Leutner encontraron que el decametilenglicol y el cloruro de ácido tereftálico pueden formar un poliéster por esta reacción dando un peso molecular alto, superior a 35,000. Los difenoles se pueden transformar por este método en poliésteres.

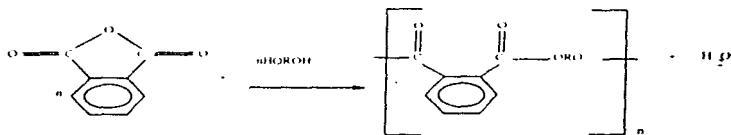
Ejemplo⁽⁴⁾:



1.2.5 Anhídrido y Glicol.

Este método es válido para la preparación de los ésteres fráticos llamadas resinas alquídicas, que se emplean como blanqueantes de superficies, generalmente se forman complejos intermedios.

Ejemplo⁽⁴⁾ :



1.3 DIFERENCIAS ENTRE LOS MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN EN CADENA Y POR ETAPAS

POLIMERIZACIÓN EN CADENA

- Sólo la reacción de crecimiento adición a la cadena una unidad repetitiva cada vez.
- La concentración del monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción
- Se forma rápidamente el polímero, el peso molecular cambia poco en el transcurso de la reacción.
- Tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco el peso molecular.
- La mezcla de reacción contiene solamente monómero, polímero y unos 10^8 partes de radicales en crecimiento.

POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

- Dos especies moleculares cualesquiera pueden reaccionar.
- El monómero desaparece al comienzo de la reacción: cuando el grado de polimerización ≈ 10 , quedando menos del 1% del monómero.
- El peso molecular del polímero aumenta, continuamente durante la reacción.
- Tiempos de reacción grandes para obtener pesos moleculares elevados.
- En cualquier momento todas las especies moleculares están presentes y tienen una distribución calculable.

1.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO

Una de las características de los polímeros es que no presentan un punto de fusión definido, sino una zona de fusión, ello se debe a estar formados por moléculas con diferentes tamaños, y presentar fuerzas intermoleculares que dan lugar a interacciones entre las mismas de diferentes tipos: puentes de hidrógeno, fuerzas de Van Der Waals, interacciones dipolo-dipolo, etc.

Existen dos temperaturas interesantes para valorar el comportamiento del polímero frente al calor. Por una parte la T_m temperatura de fusión cristalina, y por otra parte T_g temperatura de transición al estado vítreo.

Estas temperaturas varían de acuerdo con la estructura del material y la complejidad de las moléculas. El peso molecular influye más en la T_g que en la T_m .

Los efectos de la naturaleza de los monómeros sobre T_g están íntimamente relacionadas con la fuerzas intermoleculares, la rigidez de la cadena y la simetría.

Con pocas excepciones la estructura del polímero afecta de modo similar a T_g y a T_m . Las más importantes parecen estar relacionadas con la cristalizabilidad o los puentes de hidrógeno en las regiones amorfas de los polímeros.

La flexibilidad de las moléculas de las cadenas de los polímeros es muy importante en la determinación del punto de fusión. Por ejemplo el politetrafluoretileno (T_m 327 °C) funde a una temperatura más alta que el polietileno (T_m 165 °C) debido a la elevada rigidez de sus cadenas.¹³³

El análisis térmico es útil tanto en análisis cuantitativos como cualitativos. Las muestras se pueden identificar y caracterizar mediante investigaciones cualitativas de su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible obtener también resultados cuantitativos a partir de los cambios en peso y de entalpía que tienen lugar a medida que la muestra se calienta. Las temperaturas de los cambios de fase y de las reacciones al igual que los calores de reacción sirven para determinar la pureza de los materiales.

1.5 RESUMEN DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO ⁽⁵⁾

TÉCNICA	CANTIDAD MEDIDA	APLICACIÓN TÍPICA
-Calorimetría diferencial de barrido: DSC	Calores y temperaturas de transiciones y reacciones	Cinética de reacciones, análisis de pureza y polímeros.
-Análisis térmico diferencial : DTA	Temperaturas de transiciones y reacciones	Diagramas de fase, estabilidad térmica.
-Análisis termogravimétrico : TGA	Cambio de peso	Estabilidad térmica, análisis de composición

-Análisis termomecánico TMA	Cambios de dimension y de viscosidad	Temperaturas de ablandamiento, coeficientes de dilatación
-Análisis mecánico dinámicos DMA	Módulo, amortiguamiento y comportamiento viscoelástico.	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica.

1.6 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Muchos materiales poliméricos son usados por sus propiedades mecánicas deseadas y por costos económicos.

Es necesario tener conocimientos elementales del comportamiento mecánico de los polímeros, ya que estos comportamientos pueden ser modificados por numerosos factores estructurales que pueden variarse en los polímeros. Estas interacciones son importantes porque se puede llevar a cabo modificaciones estructurales y para obtener las propiedades mecánicas deseadas. Muchos de los factores estructurales son los que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de estos polímeros.

El comportamiento mecánico de un polímero es muy complejo y se ve afectado por un conjunto de factores como ⁽⁶⁾:

- Peso molecular
- Entrecruzamiento y ramificación
- Cristalinidad y morfología del cristal
- Copolimerización
- Plastificación
- Orientación molecular
- Mezcla
- Fase de separación y orientación en bloc, injerto y mezcla.

Por ello no es posible caracterizar el comportamiento mecánico de estos polímeros por un solo parámetro, tal como el módulo de elasticidad y por tanto es preciso un conocimiento detallado de todas las características para poder determinar su comportamiento en una aplicación concreta.

En general, estos materiales se comportan como sólidos viscoelásticos, siendo importante considerar que su comportamiento frente a un esfuerzo mecánico es función del tiempo.

ASPECTOS PARTICULARES

1.7 DIACETILENOS

Los diacetilenos (DA) han recibido considerable atención desde que Wagner publicó la polimerización en estado sólido de algunos cristales DA en 1969⁽⁷⁾. Esta polimerización es llamada polimerización Topoquímica, y es utilizada para indicar la transición directa del monómero cristalino al polímero cristalino sin ningún cambio significativo en la estructura del cristal. Como este proceso se lleva a cabo completamente en estado cristalino, se obtienen polidiacetilenos (PDA) altamente conjugados, como se muestra en la figura No. 1

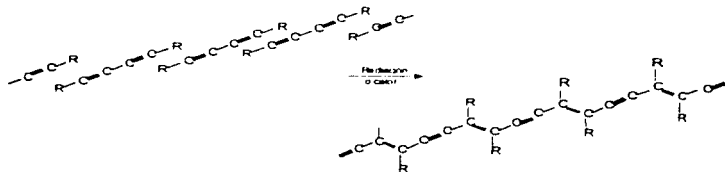


Fig 1. Polimerización Topoquímica de Diacetilenos

Sin embargo debe mencionarse que no todos los DA sufren la polimerización topoquímica en estado sólido, algunos polimerizan en estado fundido, dando polímeros amorfos. La Polimerización Topoquímica de DA es un proceso controlado de retículo⁽⁷⁾ y si los parámetros que intervienen en la polimerización no son favorables el DA no polimeriza. Posteriormente se encontró que los PDA son materiales útiles para aplicaciones en óptica no lineal ONL⁽⁸⁾ y subsecuentemente se han publicado muchos trabajos sobre este tema^(9,10). Sin embargo, tienen un punto débil muy importante; una pobre procesabilidad. Solo unos pocos DA dan monocristales lo suficientemente grandes para sus aplicaciones⁽¹¹⁾, pocos DA forman grandes monocristales pero ellos carecen de polimerizabilidad topoquímica. Muchos PDA son insolubles en disolventes y significativamente infundibles de modo que no pueden ser procesados por medio de métodos convencionales. De algunos PDA solubles, se han hecho películas delgadas y se han estudiado sus propiedades de óptica no lineales^(12,13).

La técnica de Lagmuir-Blodgett permite obtener películas que contienen PDA pero el proceso no es trivial, existen problemas como: dificultades para controlar el espesor de la película, la policristalinidad e imperfecciones etc. Otros procesos para obtener películas son: epitaxi- evaporación a vacío^(14,15), la cristalización descrita por Thakur y Meyler,⁽¹⁶⁾

proceso interesante desde el punto de vista académico pero limitado para determinado tipo de DA.

La formación de películas transparentes es esencial para aplicaciones de óptica no lineal (ONL) de PDA con polímeros comunes, si el volumen disperso de los microcristales es lo suficientemente pequeño, las películas resultantes serán ópticamente transparentes. Alternativamente, podrán prepararse polímeros procesables que contienen grupos DA y después preparar las películas, los grupos DA se pueden entonces polimerizar por irradiación o por calentamiento, resultando así una red de PDA en la película del polímero.

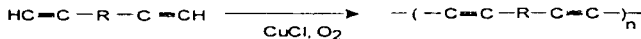
1.8 POLÍMEROS QUE CONTIENEN GRUPOS DIACETILENICOS.

Los polímeros que contienen grupos DA en la cadena principal se pueden representar como en la figura No. 2 (Polimerización en estado sólido).

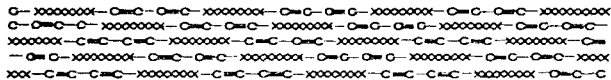
Los grupos XXXX son espaciadores entre los grupos DA, y estos pueden ser ésteres, amidas, uretanos, carbonatos y alcanos entre otros. Estos polímeros bajo irradiación o calentamiento sufren la llamada polimerización topoquímica de entrecruzamiento, para dar como resultado materiales altamente reticulados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

Los polímeros que contienen DA se pueden preparar por el método de condensación, o bien por adición de monómeros que contienen diacetilenos. Debido a que muchos grupos de DA son inestables al calor, la polimerización se debe llevar a cabo en condiciones moderadas con una polimerización en solución a temperatura ambiente o por policondensación interfacial.

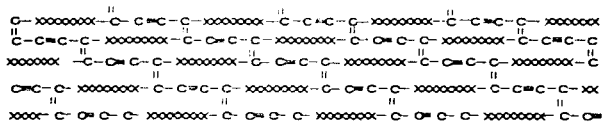
La prolongada reacción de acoplamiento de monómeros diacetilénicos terminales, usando sales de cobre como catalizador, es otra de las reacciones de polimerización más útiles y se muestra de la siguiente forma.



Donde R es cualquiera de los grupos mencionados anteriormente



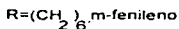
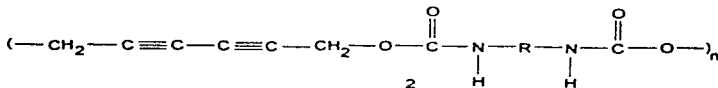
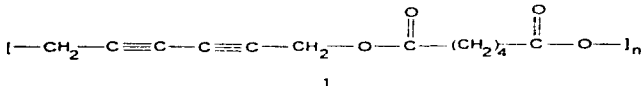
↓
 Calor
 o
 Radiación



-XXXXXXXX- : Especíador

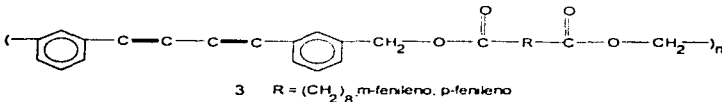
FIGURA No. 2

La policondensación del 2,4-hexadiino-1,6-diol con dicloruros de diácido o diisocianatos fue publicado por Wegner⁽¹⁷⁾ (formula 1 y 2). Los polímeros resultantes son cristalinos, y algunos de ellos sufren reticulación topoquímica tomando una coloración roja o púrpura. Los polímeros tuvieron bajos pesos moleculares



Yu⁽¹⁸⁾ pudo obtener de un diol que contiene en su cadena DA y cloruro de tereftaloilo, un polímero de alto peso molecular (formula 3). Se hizo una delgada película de este polímero, la cual con un calentamiento a 150 °C durante 30 minutos cambio su coloración a café, indicando que había ocurrido una reticulación, se encontró que esta película tenía un valor de $X^{(1)}$ de $3.2 \cdot 10^{10}$ esu (valor que corresponde a la susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden).

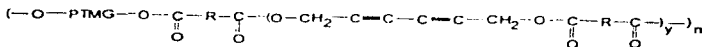
Sin embargo, los poliésteres que contienen DA obtenidos del 3,3-butadienilendibencilalcohol y dicloruro de diácido no reticulan topoquímicamente^(19,20). Hay algunos polímeros altamente cristalinos y térmicamente estables, los cuales no experimentan una reticulación a temperaturas menores de 200 °C, son obtenidos cuando los diácidos tienen pequeños espaciadores, tales como el tereftalato e isoftalato.



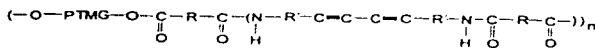
Cuando el grupo diácido fue el ácido sebacóico, la película delgada cambió su coloración a un rojo intenso bajo irradiación con luz ultravioleta (UV) a 100°C , también los análisis de infrarrojo (IR) mostraron pequeñas reacciones de grupos DA y el polímero tomó una conformación amorfa con una reticulación que aumentó la sensibilidad a la luz de los polímeros que contienen DA^{121,221}.

La presencia de politetrametilenglicol OH-(CH₂)₆-H (PTMG, PM 2000) en copoliuretanos flexibles, copoliésteres, copoliureas o copoliamidas, facilita un mejor empaquetamiento de los grupos diacetenos para una polimerización topoquímica en el polímero (fórmulas 4 y 5). Donde R y R' fueron grupos aromáticos o grupos alifáticos.

Los polímeros obtenidos tuvieron un peso molecular moderado y alta sensibilidad a la luz

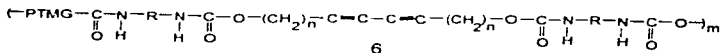


4 R = (CH₂)₆ m-fenileno, p-fenileno

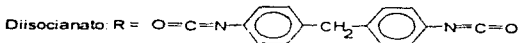


5 R = NH(CH₂)₆NH, (CH₂)₂ p-fenileno

Polímeros similares, tales como bloques de copolímeros de poliuretano-DA segmentados, se han sintetizado y sus propiedades ópticas, tales como absorción en la región del visible, se han descrito por Rubner^{123,241} (fórmula 6).

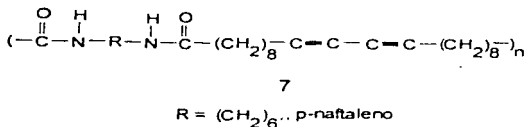


6



o $\text{O=C=N---(CH}_2\text{)}_6\text{---N=C=O}$
n = 1 o 4

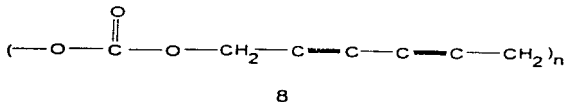
Las poliamidas que contienen grupos de diacetilenos han sido obtenidas por Beckman y Rubner por medio de la policondensación interfacial del diácido 10,12-docosadiin-1,22-cloruro dioico con 1,6-hexanediamina o con 1,4-fenilendiamina. (Formula 7)



Las poliamidas tienen una viscosidad inherente de 1.05 dl/g, una alta calidad en las películas y datos obtenidos nos indican una alta sensibilidad a la luz y en cuanto a la entropimerización del polímero muestra un termocromismo reversible.

Las reacciones de poliacooplamiento oxidativo no han sido usadas comúnmente para la preparación de polímeros. En el caso del Acoplamiento de Eglinton, la piridina se usa como disolvente, en el caso del Acoplamiento de Glaser el cloruro de amonio se usa como un cocatalizador. En 1960 Hay^(25,26) aplicó estas reacciones de acoplamiento para la síntesis de una serie de polímeros que contenían en su cadena grupos de DA, y Bardamova⁽²⁷⁾ publicó un trabajo de polímeros similares. Estos polímeros tuvieron poca importancia debido a su baja solubilidad, poca facilidad para formar películas, debido a su bajo peso molecular y una pobre estabilidad térmica.

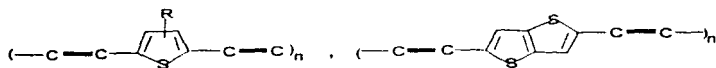
Recientemente, poliésteres y policarbonatos que contienen DA se han preparado por poliacooplamiento oxidativo de diésteres diacetilénicos y carbonatos⁽²⁸⁾ usando N,N,N',N'-Tetrametilendiamina (TMED) como cocatalizador (formula 8).



Se obtuvieron películas formadas por polímeros cristalinos las cuales experimentaban una reticulación topoquímica de los grupos DA bajo irradiación UV.

Rutherford⁽²⁹⁾ ha publicado trabajos de polímeros que contienen grupos DA aromáticos totalmente conjugados, estos se prepararon por reacciones de poliacooplamiento oxidativo de 2,5-dietilnitrofenol o 2,5-dietilnitrofenol(3,2-b)itiofenol usando un sistema catalítico TMED-CuCl en una mezcla de disolventes, DMF:piridina a temperatura ambiente. Una

reticulación parcial fue observada durante la polimerización, y el polímero tuvo un peso molecular de 37,600 (formula 9 y 10).

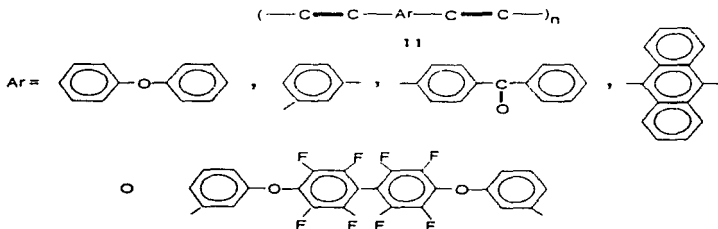


9 y 10



Los grupos DA en el polímero no sufrieron polimerización topoquímica. Recientemente se ha encontrado que si se escogen las condiciones idóneas se pueden obtener polímeros con un alto peso molecular por este tipo de reacciones de poliactoplamiento oxidativo.

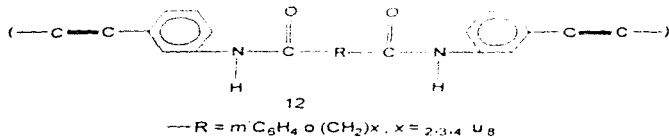
Kwock ⁽¹⁰⁾ obtuvo polímeros que contienen grupos DA aromáticos en una mezcla de disolventes de O-diclorobenceno (ODCB) piridina con CuCl/TMED, los cuales tuvieron pesos moleculares cercanos a 100,000. (Formula 11)



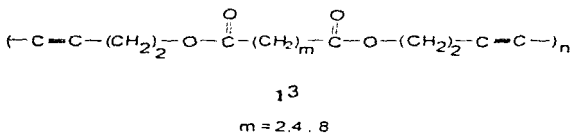
Para formar películas los polímeros se fundieron obteniéndose un espesor de 1-2 μm , siendo duros y transparentes. Sin embargo los grupos DA en los polímeros no presentaron sensibilidad a la luz, probablemente debido a su naturaleza amorfa. Sin embargo estos polímeros se pudieron reticular térmicamente a temperaturas mayores a 220 °C.

Fomine y Ogawa han preparado polímeros que contienen grupos aromáticos diacetilénicos, ellos incluyen poliésteres, los cuales contienen grupos de

butadieniendobencilo⁽¹¹⁾ y una serie de nuevas poliamidas que contienen grupos de DA y con un alto peso molecular (fórmula 12), consistentes de unidades de m, m'-butadieniendodiamida^(11,12), con viscosidades inherentes mayores a 1.0 dl/g y solubles en disolventes de amida tales como N-metilpirrolidona (NMP). Se pueden hacer películas incolores y transparentes a partir de sus soluciones, y que con irradiación de luz UV, rayos-gamma, bomba de electrones, etc. cambian su coloración a azul.



Las observaciones al microscopio electrónico han revelado que las películas consisten de microcristales dispersos en una matriz amorfa. Sin embargo, dependiendo de n-(CH₂)n- del grupo espaciador, son obtenidas las películas amorfas, que no son sensibles a la luz. Se encontró que los valores de X¹³ de las películas azules eran tan altos como 2x10¹⁹ esu. Fomine, et. al⁽¹³⁾ también han sintetizado otros poliésteres que contienen grupos diacetileno, con alto peso molecular (figura 13).



Estos poliésteres tuvieron una viscosidad inherente de 1.2 dl/g a 25 °C en cloroformo, este material tubo propiedades termoplásticas y de grandes cristales. Estos polímeros pueden formar películas en solución. Estas películas también pueden ser estiradas a temperatura ambiente por encima de 400% de su tamaño original, resultando películas transparentes con alta cristalinidad y muy fuertes. Las películas se toman rojas al ser irradiadas por una bomba de electrones, esto nos indica que la entropolimerización se ha llevado a cabo.

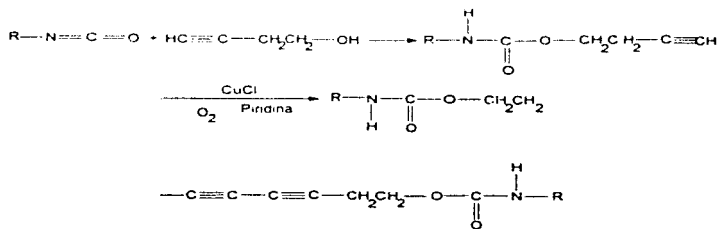
Otra manera de obtener películas de polidiacetenos es haciendo una mezcla de cristales del polidiacetileno con un polímero transparente. Esta mezcla directa trae como consecuencia algunos problemas tales como pobre solubilidad e inmiscibilidad, en estos

casos el control del tamaño del monocristal del diacetileno formado en la película es de vital importancia, especialmente cuando la película promete tener aplicaciones ópticas. Estas mezclas se pueden obtener con buenos resultados si se selecciona apropiadamente el polímero huésped, si se evapora a una velocidad correcta el disolvente o por la optimización de la concentración del diacetileno.

Recientemente se han obtenido tales películas por una mezcla de 30% (w/w) de N,N'-di-n-octil-3,5-octadienilendiuretano en polí(vinil acetato) o poli(N,N'-dimetilaminoetilmetacrilato)¹¹⁶. Se obtuvieron películas transparentes que bajo irradiación de luz ultravioleta tomaron una coloración de rojo a púrpura. Se obtuvieron valores de $X^{(1)}$ del orden de 10^{17} esu, tal valor es comparable con polidiacetilenos conocidos.

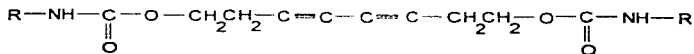
Valverde et al.¹¹⁵ polimerizó algunos diuretanos (3,5-octadieno), y publicó este trabajo como un buen sistema de mezcla. El método consiste en utilizar una mezcla de 3,5-octadieno-1,8-bis(n-octiluretano) (88UD) y poli(N,N'-dimetilaminoetilmetacrilato) (poli-DMAMA) se obtuvo una película con una susceptibilidad de óptica no lineal de tercer orden.

DIACETILENOS DIURETANOS



donde R = n-C₄H₉, n-C₈H₁₇, fenil, p-metoxifenil y p-nitrofenil.

Diuretanos diacetilénicos sintetizados por Valverde et. al.:



Donde R son algunos compuestos que se mencionan en la siguiente tabla, y también se muestran algunos resultados del Punto de fusión y el color de las películas después de irradiarlas.

R	punto de fusión	color de la película irradiada
n-C H -(48DU)	124-125	rojo-purpura
n-C H -(88DU)	148-150	rojo purpura
n-CH -(p-MOP8UD)	-----a	rojo-pardo
fenil-(P8DU)	-----a	rojo ladrillo
p-NO -Ph-(p-NIP8DU)	-----a	café

-----a descomposición térmica antes de su fusión.

Preparación de las películas: el poli-DMAMA y los diacétilenos alifáticos (48DU y 88DU) se disolvieron en cloroformo y para hacer las películas se agregó poco a poco en un plato giratorio especial para hacer películas de polímeros. La concentración de 88DU en poli-DMAMA varío de 5 a 20% en peso. Cuando la concentración fue incrementada las películas tomaron una opacidad adecuada a la formación de largos cristales. El 48DU tubo poca miscibilidad con el poli-DMAMA. El poliacetato fue también usado como polímero huésped, pero el poli-DMAMA fue más miscible que el diacétileno.

Estos diacétilenos tuvieron alta sensibilidad a la luz y experimentaron una polimerización topoquímica bajo irradiación de luz ultravioleta y bomba de electrones.

Las películas del poli-DMAMA que contiene el 88DU fueron expuestas a irradiación, tal como luz U.V., rayos gamma y bomba de electrones, estas se tomaron de purpura a violeta, y al ser irradiadas con rayos gamma en aire atmosférico, tomaron un color amarillo, independientemente de la dosis, lo que nos indica que se llevo a cabo la oxidación.

Los valores de susceptibilidad óptica de tercer orden $X^{(3)}$ obtenidos pueden ser comparados con otros valores reportados de polidiacétilenos, con un rango de 10^{11} e s.u., por lo que podemos decir que este sistema de mezclas son prometedores para la obtención de películas de alta calidad óptica para diferentes aplicaciones.

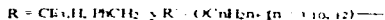
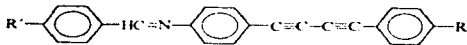
Polidiacétilenos producidos en estado de cristal líquido :

Para valores de $X^{(3)}$ es necesario algunas orientaciones o grupos que produzcan la característica de cristal-líquido en dienos con cadena lateral conjugada. Investigaciones dentro de esta polimerización de materiales en el estado de cristal-líquido y en el estado de líquido isotrópico se han llevado a cabo para la síntesis de polímeros. La claridad

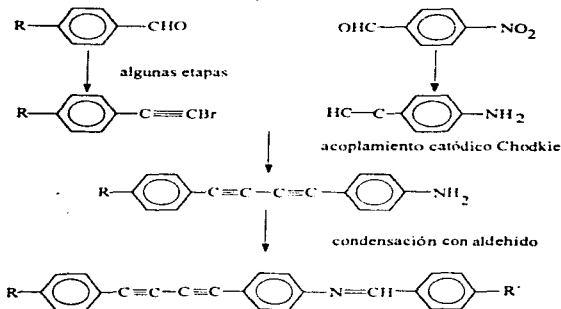
óptica del polímero formado en estado líquido isotrópico, hace que estos materiales se utilicen convenientemente en aplicaciones de óptica no lineal. La producción de dienos y polidienos con buenas propiedades ópticas no lineales, con baja temperatura de transición de cambio de fase y con investigaciones de la naturaleza del polímero formado de la fase de cristal-líquido son de entera importancia por lo que su estudio debe de hacerse a fondo.

Campbell et. al.¹⁶⁰ ha sintetizado algunos polímeros en la fase de cristal-líquido, la reacción en general y la síntesis de estos polímeros se muestran en las siguientes fórmulas:

polidiacetilenos producidos en estado de cristal

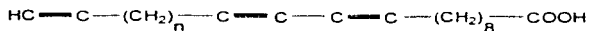


ESQUEMA I



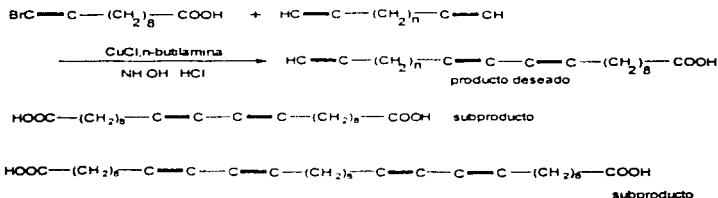
Todas estas estructuras que se sintetizaron fueron confirmadas en el Metodos Estándares de Analisis Elementales, infrarrojo y ultravioleta y resonancia magnetica nuclear. El estudio de la fase de cristal-liquido se hizo por calorimetria diferencial de barrido (DSC) y microscopio de luz polarizada. Los estudios de DSC que se obtuvieron junto con los estudios de microscopia indicaron que existen diferentes fases de compuestos que muestran fases de tipo esméctico. Esta es una tendencia general a las transiciones de fase, como bajar las temperaturas con incrementos de valores de n . La fotomicrografia mostró la textura conica típica de las fases esmécticas. Todos estos materiales son cristales líquidos con fases de transición de 90 a 205 °C, también se encontro que todos polimeros sufrieron polimerizacion irreversible en el estado de cristal-liquido, los polimeros son rojos y cristalinos.

S. Nezu et al. (17), sintetizó y caracterizó diacetilenos anfifílicos que contienen un grupo diacetileno en la parte terminal hidrofóbica de la cadena.



(en lo sucesivo nos referiremos como un 12.8 DA y 6.8 DA para $n = 12$ y 6 respectivamente). La polimerización en el estado solido de un monómero por el método de monocapa y multicapa fueron investigados utilizando espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y difracción electrónica, se esperaba que el acetileno terminal y los diacetilenos pudieran polimerizar con buen rendimiento y con estructuras conjugadas interesantes.

El método de síntesis empleado para esta síntesis se basó en el de Acoplamiento Cadiot-Chodkiewicz, las reacciones son las siguientes donde $n = 6$ ó 12



Las películas se irradiaron con rayos gamma con una intensidad de 20 Mrad para polimerizarlas, se tomaron espectros de infrarrojo, estos espectros nos indican que la polimerización de los grupos diacetilenos se llevo a cabo en ambos 12/8 y 6/8, pero también mostraron que todavía existía monómero en una buena cantidad de en las muestras.

En cuanto a los análisis de difracción de rayos X, se obtuvieron difractogramas de 6/8: (A) monómero, (B) expuesto a 20 Mrad de rayos gamma, recocido a 120 °C por 10 min., seguida de una exposición de 20 Mrad de radiación gamma. Las muestras se tornaron de color verde oscuro con brillo metálico. A las muestras que se irradiaron con rayos gamma (B) se les tomo un difractograma en el que se puede observar la existencia de una solución del monómero y del polímero.

CAPÍTULO II

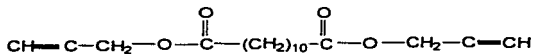
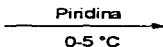
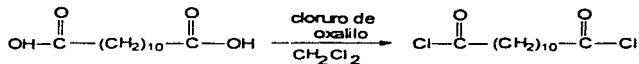
PARTE EXPERIMENTAL

2 SÍNTESIS DE MONÓMEROS

2.1 SÍNTESIS DEL 1,10-DIPROPARGÍL DODECANATO (A)

Reactivos :
Alcohol propargílico
diácido-1,10-decanodicarboxílico
cloruro de oxalito
dicloro metano
piridina
benceno

REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

En un matraz bola, se agrego 30.012g del diácido, se le agrego 50 ml de cloruro de oxalilo y 50 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se puso a reflujo, durante toda la noche. Una vez terminado el reflujo, el exceso del cloruro de oxalilo se eliminó con la ayuda del rotavapor, formándose así el dicloruro de diácido.

Se pesó 16.101g del alcohol propargílico en un vaso de precipitados y se disolvió con 100 ml de piridina. Al matraz que contiene el dicloruro de diácido, se colocó en un baño de hielo, se bajo la temperatura a 0°C.

El alcohol disuelto en la piridina se agregó poco a poco al matraz del dicloruro de diácido, controlando la temperatura entre 0 y 5 °C. Después la mezcla de reacción se puso a agitar durante casi 3 horas a temperatura ambiente, a esta se le dio seguimiento por cromatografía en capa fina. Una vez terminada la reacción, se agregó a un vaso de precipitados que contenía una solución acuosa acidificada con ácido clorhídrico, apareciendo un precipitado. El precipitado se filtró y posteriormente se seco al vacío durante algunas horas. El monómero 1,10-dipropargil dodecanato, se purificó en cromatografía de columna, utilizando como eluyente benceno. La purificación se siguió por medio de cromatografía en capa fina. Se evaporó el benceno en el rotavapor obteniendo así el monómero purificado y sólido.

El rendimiento fue de el 79 %.

Temperatura de fusión 41 °C

I.R. (cm⁻¹): 3280 (C—H), 2120 (C≡CH), 1740 (C=O). Espectro No. 1

H-RMN : 1.10-1.90 (multiplete, 16H, de $-(CH_2)_8-$), 2.10 (triplete, 4H, de $2(-COCH_2-)$), 2.20 (triplete, 2H, HC=C—), 4.30 (doblete, 4H, $-C-CH_2OOC-$).

Espectro No. 2

Análisis elemental: calculado para C₁₈H₁₆O₄: C, 70.75 %; H, 8.55 %

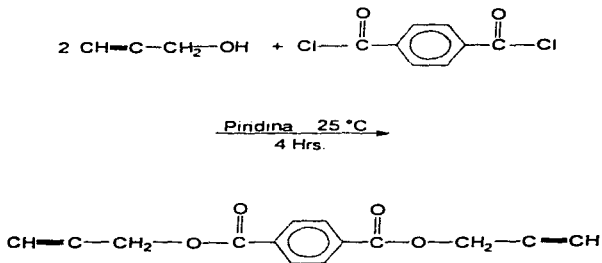
Análisis elemental encontrado: C, 70.55 %; H, 8.82 %.

2.2 SÍNTESIS DEL DIPROPARGÍL TEREFALATO (B)

REACTIVOS

Alcohol propargílico
Cloruro de tereftaloilo
Tolueno
Piridina
Hidróxido de sodio

REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

Se pesaron 0.2 moles, de alcohol propargílico en un matraz de 500 ml y se disolvieron con 60 ml de hidróxido de sodio 0.33 M., se agito vigorosamente, controlando la temperatura entre 0 y 5 °C.

Se peso 0.01 moles de cloruro de tereftaloilo y se agrego a un vaso de precipitado y se disolvió con 30 ml de tolueno anhidro, ésta solución se agrego rápidamente al matraz que contenía la solución del alcohol propargílico. La mezcla de reacción se agito por espacio de casi dos horas, se siguió el progreso de la reacción por cromatografía en capa

fina hasta que se formó todo el monómero, apareciendo un precipitado, el cual se filtró y se lavó varias veces con agua. finalmente los cristales blancos que quedaron, se secaron en un desecador al vacío.

Se recristalizó con heptano quedando los cristales blancos puros.

Punto de fusión : 116-117 °C.

Se le tomó un espectro de infrarrojo.

I.R. (cm.⁻¹): 3267 (C—H), 2120 (C≡CH), 1713 (C=O). Espectro No. 3

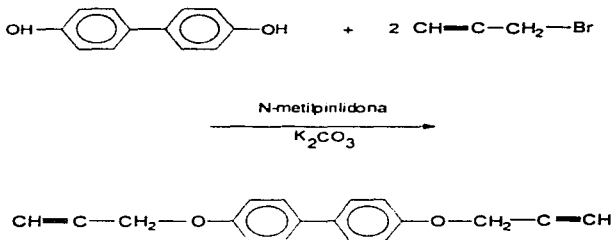
Se obtuvo un rendimiento del 65 %.

2.3 SÍNTESIS DEL 4,4' DIPROPARGILOXIDIFENIL (C)

REACTIVOS

- 4,4'-Bifenol
- Bromuro de propargilo
- Carbonato de potasio
- N-Metilpiridona

REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

Se pesó 0.3 grs. de 4,4'-difenol, se disolvió en 10 ml. de N-metilpirilidona y se le agregó 0.6 grs. de carbonato de potasio anhidro, todo esto con agitación. Se pesaron 0.8 grs. de bromuro de propargilo y se le agregaron al matraz que contenía el bifenol, se calentó a una temperatura de 80 °C con agitación mecánica, todo en condiciones anhidras. El progreso de la reacción se siguió por medio de cromatografía en capa fina, ésta se terminó en aproximadamente 5 hr.

Se tomó un espectro de Infrarrojo

I.R. (cm⁻¹): 3273 (C-H), 2125 (C≡CH), 1601 (C-O), 1495 (arom.). Espectro No. 4

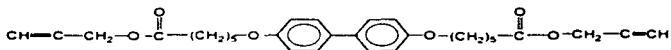
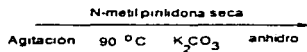
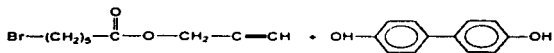
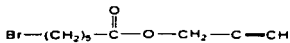
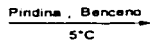
2.4 SÍNTESIS DEL 4,4'-BIS [(CARBOPROPARGÍL) PENTOXI] DIFENIL (D)

REACTIVOS

- Alcohol propargílico
- 4,4'-bifenol
- Piridina
- Benceno
- Cloruro de 6-bromohexanoil
- N-metilpirilidona
- Carbonato de potasio anhidro

REACCIÓN

MONOMERO D



PROCEDIMIENTO

Se pesó 125 mmol de alcohol propargílico y se disolvió con 9 ml de piridina y 50 ml de benceno todo en un matraz, a ésta disolución se le agregó 125 ml de 6-bromohexanol gota a gota, a una temperatura de 5 °C, controlando esta temperatura con un baño de hielo y con agitación constante.

Esta mezcla de reacción se agitó durante casi dos horas, el progreso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina y por espectroscopia de infrarrojo, una vez terminada la reacción, se procedió a lavar con una disolución de ácido clorhídrico diluido y después con agua en un embudo de separación. Se separó la parte orgánica de la parte acuosa en un vaso de precipitados, se trabajó con la fase orgánica que contiene el compuesto deseado disuelto y se le adicionó sulfato de magnesio anhidro, para secar el agua que pudiera quedar en esta fase orgánica. Con la ayuda del rotavapor se evaporó el benceno, quedando el 6-bromopropargilhexanato seco en el matraz.

En un matraz se puso 21.5 mmol de 4,4'-dihidroxidifenil y se disolvió con 70 ml. de N-metilpirilidona seca, a ésta solución se le agregó 6gr. de carbonato de potasio poder anhidro y por último se le agregó 60 mmol de 6-bromopropargilhexanato, el sistema se cerró para trabajar en condiciones anhidras.

La mezcla de reacción se dejó agitando toda la noche a 90 °C con reflujo. El progreso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, una vez terminada la reacción, ésta se agregó a un vaso de precipitados que contenía agua, apareciendo el monómero precipitado. Éste se lavó con una solución de hidróxido de potasio al 2 %, y después se lavó sólo con agua, se secó el monómero en un desecador conectado al vacío, y por último se recrystalizó en tres tiempos con una mezcla de hexano-benceno.^{1, 12)}

Temperatura de transición de fusión: 78-79 °C

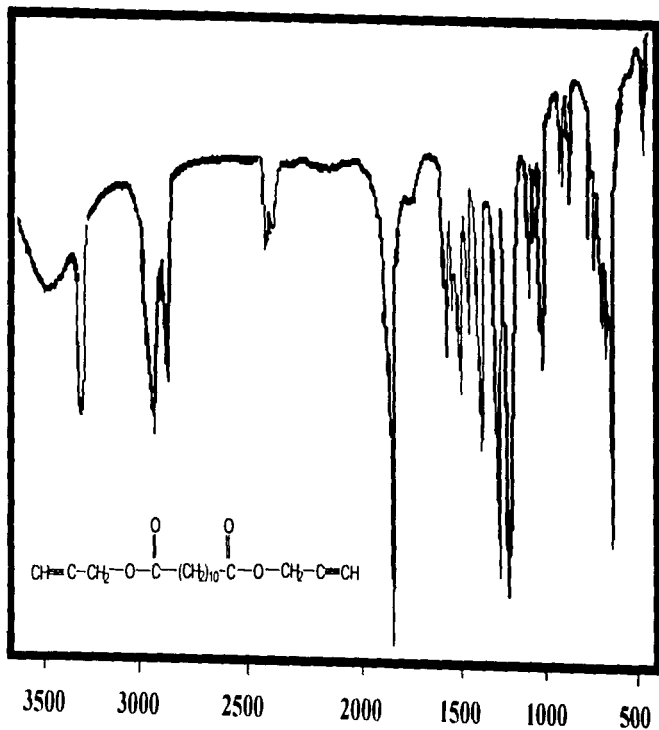
Rendimiento del 56 %.

I.R.(cm.⁻¹) 3267 (C—H), 2100 (C≡CH), 1740, 1760 (C=O). Espectro No. 5

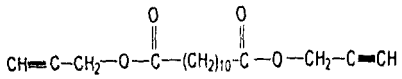
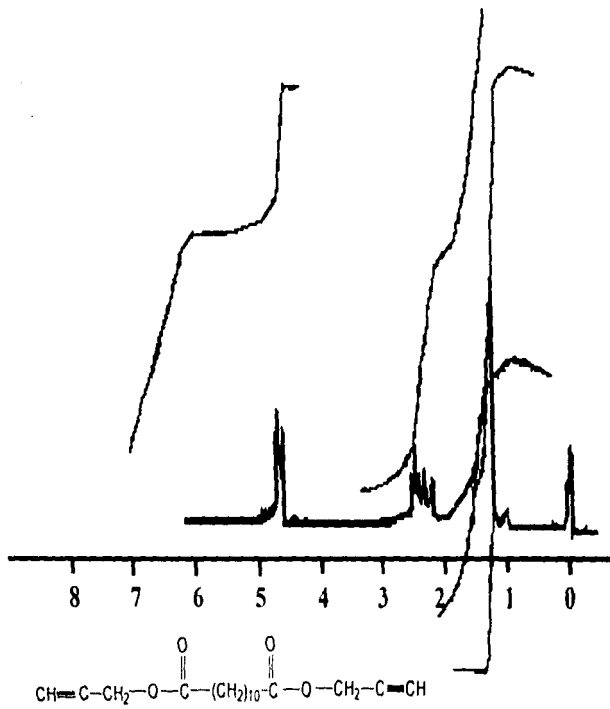
¹H-RMN (en CDCl₃): 1.10-2.0 (m. de 12-H, —(CH₂)₃—), 2.32 (t, de 4-H,-COCH₂), 4.0 (t de 4-H, —OCH₂—), 4.65 (d, de 4-H, =C—CH₂—OOC—), 6.70-7.50 (m, de 8-H, del anillo aromático). Espectro No. 6

Análisis elemental: calculado para :C₃₀H₃₄O₆.

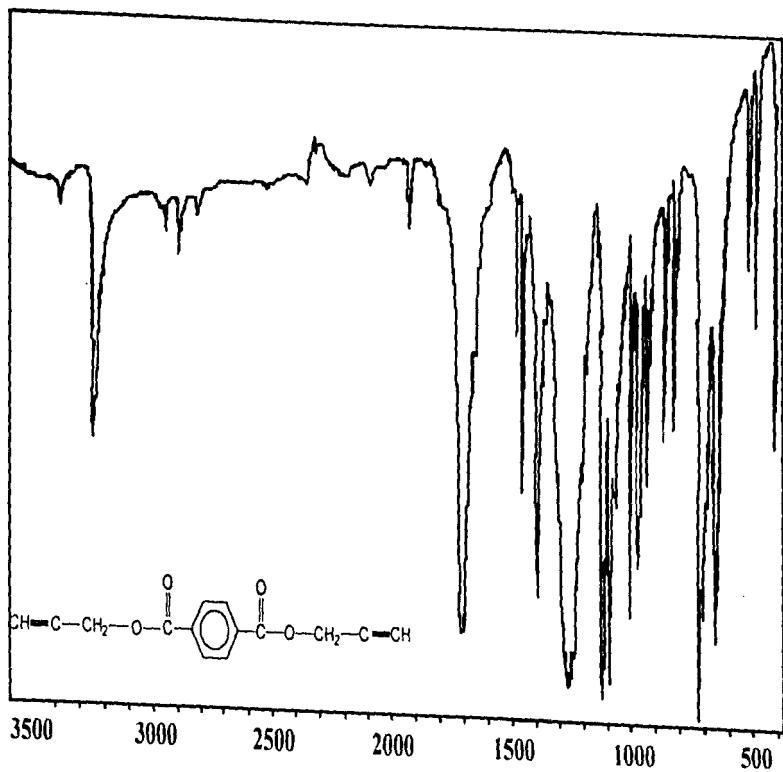
Análisis elemental encontrado: C, 73.19 % ; H, 7.12 %.



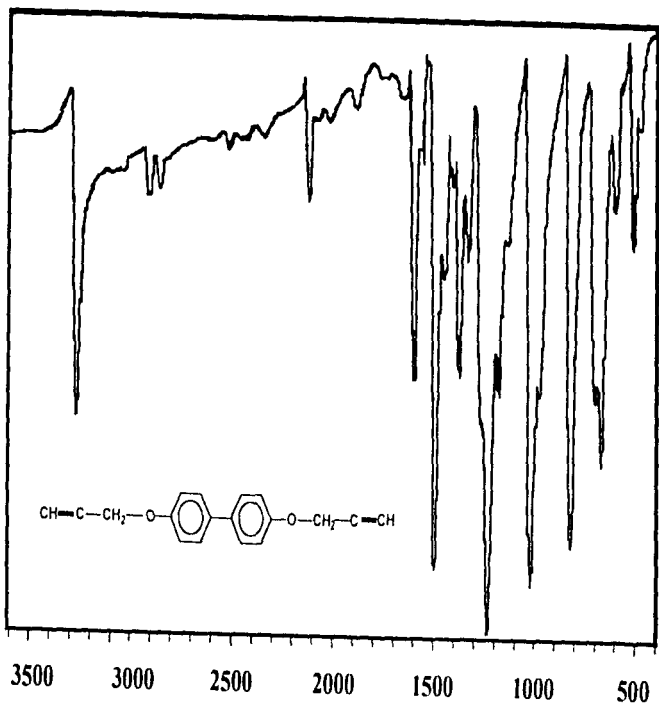
Espectro No. 1



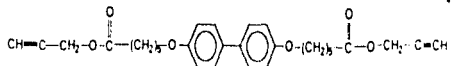
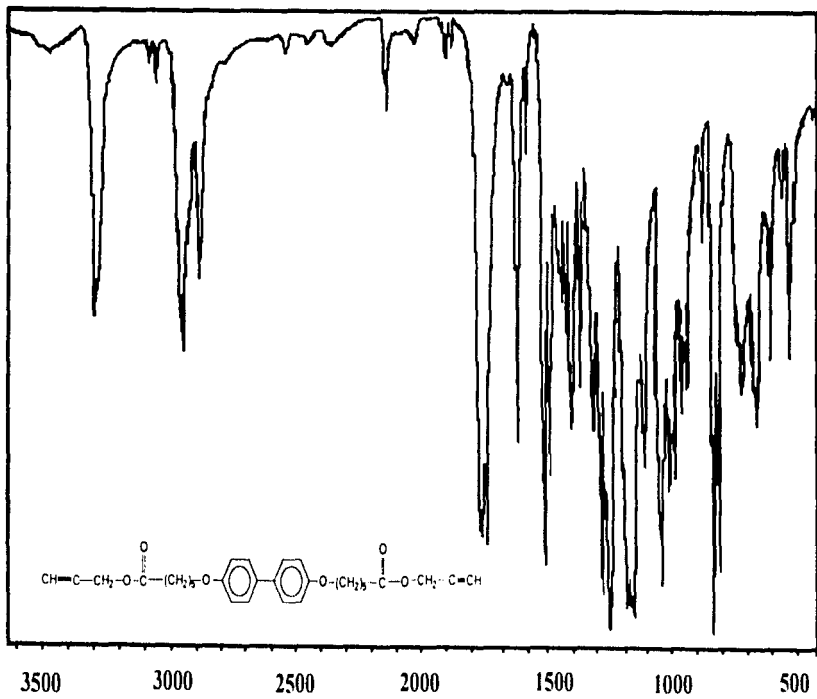
Espectro No. 2



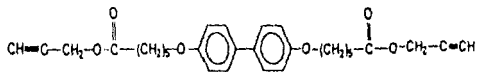
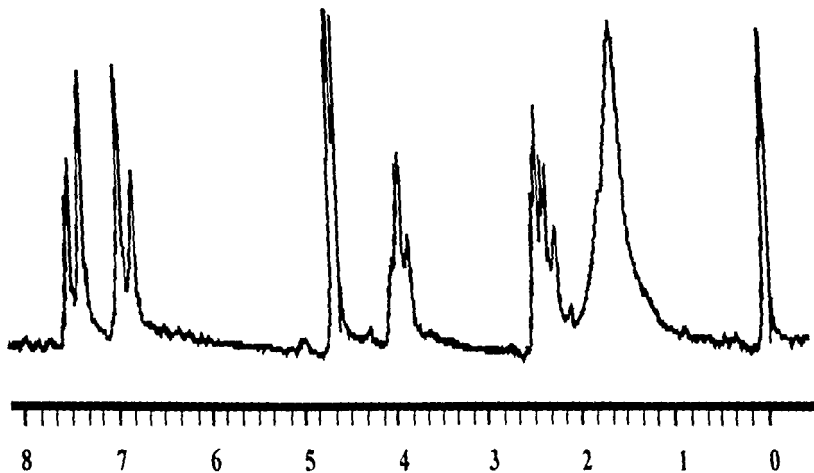
Espectro No. 3



Espectro No. 4



Espectro No. 5



Espectro No. 6

2.5 POLIMERIZACIÓN GENERAL.

En un matraz , se colocaron 2 gr. del monómero o mezclas de los monómeros , 0.09 gr de cloruro de cobre puro, 30 ml de ortodichlorobenceno puro y por último se le agrego 1.8 ml de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (T.D.M.A.). El sistema se cerro y se trabajo en condiciones anhidras. Se le hizo pasar una corriente de oxigeno gaseoso de tal manera que burbujeara dentro de la disolución, se trabajo a una temperatura de 75 °C, se mantuvo con agitacion constante.

Las polimerizaciones duraron aproximadamente media hora. Conforme transcurrió la media hora la mezcla de reacción tomaba una consistencia cada vez más viscosa, lo cual nos indicaba que efectivamente se estaba llevando a cabo la polimerización del monómero (s). Una vez terminada la polimerización o copolimerización, el polimero se vació en un vaso de precipitados, que contenia n-propanol acidificado con acido clorhídrico, los polimeros y copolimeros precipitaron, se mantuvo en agitacion constante aproximadamente 5 hr. Los polimeros y copolimeros se filtraron y lavaron con agua y luego con n-propanol, después se seco en un desecador conectado al vacío.

POLIMERIZACIÓN: A-100 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-80 % , B-20 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-60 % , B-40 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-40 % , B-60 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-20 % , B-80 %

POLIMERIZACIÓN: B-100 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-80 % , C-20 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-60 % , C-40 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-40 % , C-60 %

POLIMERIZACIÓN: D-100 %

COPOLIMERIZACIÓN: A-50 % , D-50 %

Una vez terminadas las polimerizaciones de estos polímeros y copolímeros, se les realizó pruebas térmicas (se mandaron al laboratorio de pruebas térmicas de este instituto de Investigaciones de Materiales (IIM)).

Se les mando determinar su viscosidad inherente (departamento de reología del IIM)

Se les determino su peso molecular, en el laboratorio donde se sintetizaron estos polímeros y copolímeros.

Se hicieron varias películas de cada uno de los siguientes polímeros y copolímeros : A100, A80-B20, A60-B40, A80-C20. Estas películas se mandaron al Instituto de Física (IF) para irradiarlas con una bomba de electrones a diferentes dosis.

Estas películas irradiadas, se mandaron al departamento de pruebas mecánicas del IIM, para análisis mecánicos.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3 RESULTADOS

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN.

La viscosidad inherente de los polímeros y copolímeros fue medida en solución al 0.5 % en triclorometano a 25 °C

El peso molecular fue determinado por G.P.C. usando poliestireno como estándar en tetrahidrofuran con un flujo de 1 ml/min. a 30 °C con un Varian 9012.

Las medidas de D.S.C. Y T.M.A. se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 20 y 5 °C/min. respectivamente, bajo un flujo de nitrógeno, con un aparato Dupont 2100. Los espectros de infrarrojo que se tomaron se sacaron en un Nikolet 510P, FT-IR Espectrometro.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (1H-RMN.), fueron tomados en un espectrometro Jeol PMX 60SI. Se preparo la muestra en triclorometano deuterado.

Los espectros de ultravioleta (U.V.), que se tomaron se sacaron de un espectrofotometro U.V.-260 Shimadzu.

Para la observación de la formación de la fase de cristal-liquido se utilizó un microscopio de luz polarizada Olympus B071.

Para las pruebas de rayos X. se utilizo un difractometro de rayos X Siemens D-500 con CuK con una radiación de 1.540 Å

Para las pruebas mecánicas se realizó lo siguiente:

Se purificaron los polímeros, fueron calentados por encima de su punto de fusión y después se prensaron dentro de unas hojas de 0.1 mm. de espesor durante casi 30 seg.

Se cortaron hojas de 17x5x0.1 mm. del polímero, y se orientaron por estiramiento a 200% a temperatura ambiente usando un Instron 1125 con una velocidad de calentamiento de 5 mm/min.

La irradiación de las muestras (orientadas) fue llevado a cabo con una bomba de irradiación de electrones en aire.

Las pruebas mecánicas de las muestras (orientadas) fue llevado a cabo en un Instron 1125 a una velocidad de calentamiento de 5 mm/min. a temperatura ambiente, usando un Instron serie 1X Automated Materials Testing Sistem. versión 5.

Cada muestra se valoraron 5 veces en las pruebas mecánicas y se tomo un valor medio de las 5 muestras.

Se obtuvieron resultados de los análisis fisicoquímicos y propiedades mecánicas que se realizaron a las muestras, algunos resultados se resumen en las tablas 1 y 2

TABLA I PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

POLÍMERO	COMPOSICIÓN %				T _g ^a	T _m ^b	T _i ^c	η _{inh} ^d	GRADO DE CRISTALINIDAD	
	A	B	C	D					°C	°C
					°C	°C	°C	dl/g	%	M _w
A 100	100	0	0	0	0	84	-	1.3	63	73000
A80-B20	80	20	0	0	0	77	-	1.2	50	72000
A60-B40	60	40	0	0	3	52	-	1.2	44	71000
A40-B60	40	60	0	0	0	48	67	0.5	38	28000
A20-B80	20	80	0	0	-5	102	-	-	58	-
B100	0	100	0	0	-	-	-	-	68	-
A80-C20	80	0	20	0	-3	73	-	1.1	11	70500
A60-C40	60	0	40	0	-5	62	-	0.4	12	18000
A40-C60	40	0	60	0	-	-	-	-	71	-
D100	0	0	0	100	-	131	-	0.6	12	32000
A50-D50	50	0	0	50	-	90	-	0.6	9	33500

a= temperatura de transición vítrea

b= temperatura de transición de fusión

c= isotropización

d= viscosidad inherente

TABLA 2 PROPIEDADES MECÁNICAS

MUESTRA	DOSIS	ELONGACIÓN	TENSIÓN AL ESTIRAMIENTO	MODULO INICIAL DE YOUNG'S
	Mrad	%	Mpa	MPa
A100	0	54	138	483
A100	1	38	145	480
A100	5	14	82	535
A80-B20	0	111	100	206
A80-B20	1	72	106	254
A80-B20	5	28	34	303
A60-B40	0	66	27	153
A60-B40	1	60	29	162
A60-B40	5	42	11	185
A80-C20	0	130	41	115
A80-C20	1	119	44	123
A80-C20	5	52	51	182

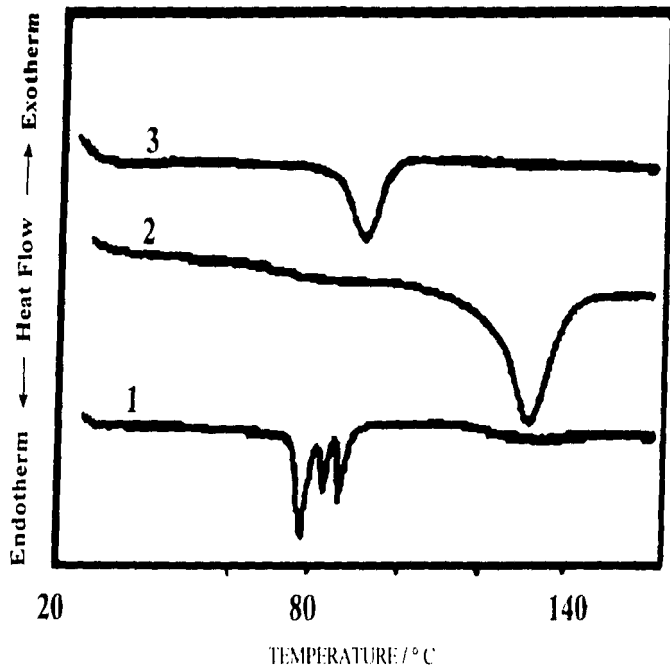


Figura No. 3. DSC curvas del monomero D (1), polimero D100 (2) y copolimero A50D50 (3)

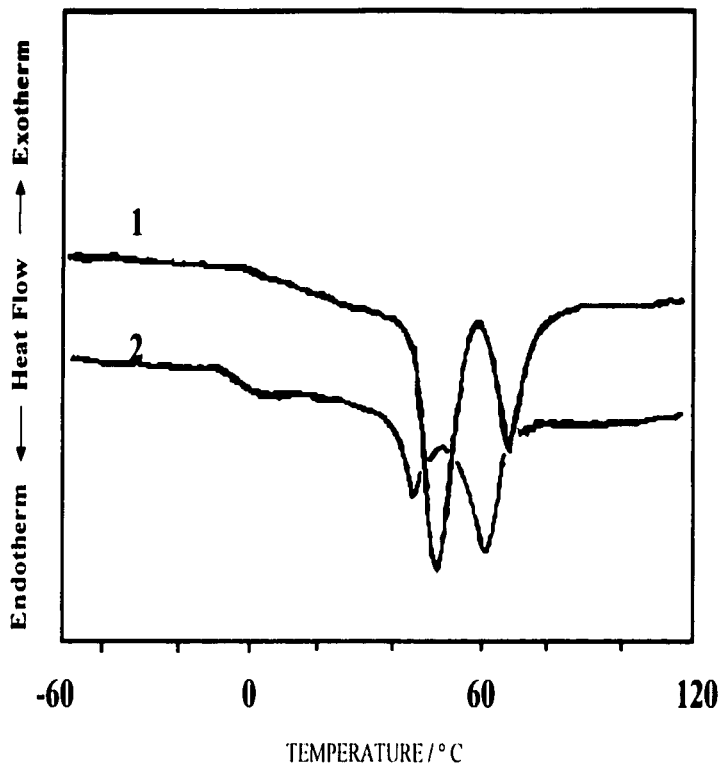


Figura No. 4. DSC curvas de los copolímeros A40B60 (1) y A60C40 (2)

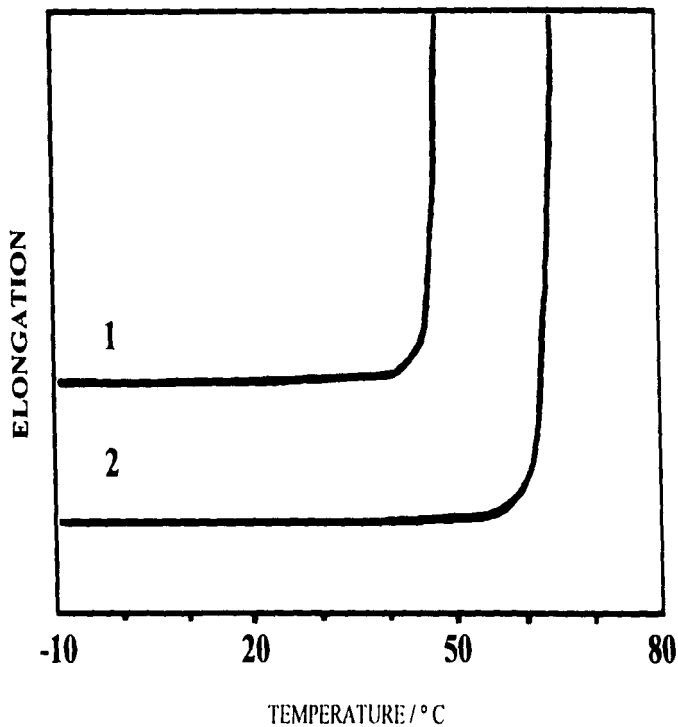


Figura No. 5. TMA curvas de los copolímeros A40B60 (1) y A60C40 (2)

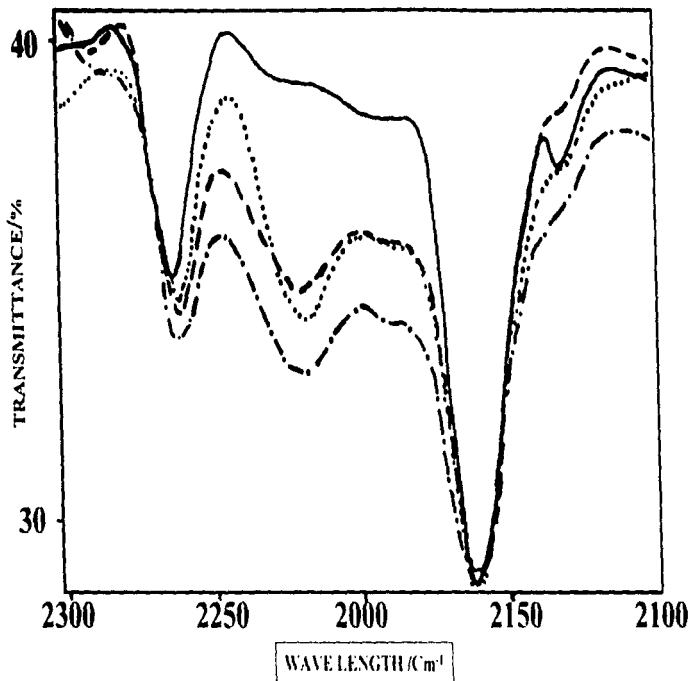


Figura No. 6. Espectro de infrarrojo del copolimero A40B60; sin aplicar radiación (—), irradiado 20°C (---) irradiado a 60°C (- · - · -) e irradiado 100°C (·····) (50 Mrad)

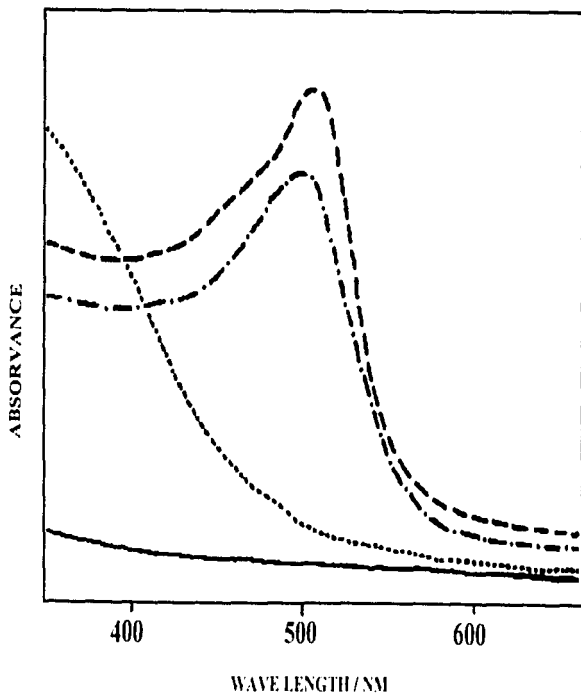


Figura No. 7 Espectro de UV-visible del copolimero A40B60; Sin irradiar (—), irradiado a 20° C (---), irradiado 60° C (- · - ·), e irradiado 100° C (.....). (50 Mrad)

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas que se realizaron a los polímeros y Copolímeros sintetizados se resumen en las tablas 1 y 2.

Como podemos observar en la tabla No. 1, tenemos resultados de temperaturas de transición vítrea (T_g), de transición de fusión (T_m), de isotropización, el grado de cristalinidad y el peso molecular.

Se observa en la tabla No. 1, algunos polímeros y Copolímeros que son insolubles (A20B80, B100, y A40C60), esto es debido a que tienen en la molécula una parte rígida que no permite su solubilidad.

Analizando los valores obtenidos de T_g, observamos que casi todos los polímeros y copolímeros tienen un T_g entre -5 y 3 °C. Esto nos dice que todos los polímeros y copolímeros son blandos a temperatura ambiente (20 °C). Algunos valores de T_g no son observados en algunas muestras tal vez debido a que solo se ven a temperaturas muy bajas.

Analizando la temperatura de transición de fusión (T_m), podemos observar una tendencia general de disminución de esta T_m, al adicionar un porcentaje mas alto de monómero rígido al monómero A, pero cuando el monómero rígido se encuentra en una proporción mayor observamos un aumento de esta T_m. En algunos casos no observamos valores de T_m, esto se debe tal vez a que el monómero en mayor proporción es muy rígido y su T_m aumenta mucho, además también influye su grado de cristalinidad, y si observamos los valores de cristalinidad de estos copolímeros vemos que son altos. En cuanto a la isotropización observamos que no tenemos datos excepto en el copolímero A40B60 (tal vez se deba a su característica de cristal-liquido), esta falta de datos tal vez se deba a que esta temperatura es muy alta y no se alcance a registrar en el análisis o también se podría pensar a que antes de llegar a esta temperatura de isotropización ocurra una polimerización térmica, que hace que esta temperatura aumente mucho.

En lo que respecta a la viscosidad inherente, podemos observar una tendencia de disminución de la viscosidad, a medida que aumenta la proporción de monómero rígido al monómero A. Los datos que no aparecen de la viscosidad inherente, se debe a que estos polímeros y copolímeros son insolubles como ya se menciono anteriormente.

Analizando los datos obtenidos de el grado de cristalinidad podemos observar una disminución en éste, conforme aumenta el porcentaje del monómero rígido en el monómero A. Podemos observar que en el peso molecular también hay esa tendencia de disminución también podemos ver que faltan algunos datos, esto se debe que estos polímeros son insolubles. En el grado de cristalinidad se observa un aumento, cuando el porcentaje de el monómero rígido es mucho mayor.

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

Las propiedades mecánicas de los polímeros y copolímeros y su dependencia con la irradiación se muestra en la tabla No. 2. Solo aquellos copolímeros y polímeros con peso molecular similares fueron escogidos. Se formaron películas de estos polímeros y copolímeros por triplicado (A100, A80B20, A60B40, A80C20) y se irradiaron a 0, 1 y 5 Mega radianes (Mr).

Como podemos ver en la tabla No. 2, la tensión a la elongación tiene una tendencia general de decrecimiento en todas las películas, esto se debe a que al aumentar la radiación se forman redes de polidiacetileno pero al mismo tiempo disminuye la cristalinidad, lo que hace que la tensión a la elongación disminuya.

En lo que respecta a la tensión al rompimiento del polímero A100, se observa una disminución de esta propiedad al aumentar la radiación, pero no así en el copolímero A80B20, en el que se observa un aumento en la tensión al rompimiento al irradiarlo con 1 Mr, pero disminuye al aumentar la radiación a 5 Mr. Tal vez esto se debe a que al irradiar con 1 Mr la cristalinidad no se afecta mucho y si se forman un poco de redes de polidiacetilenos, pero al irradiar con 5 Mr la cristalinidad se abata mucho, lo que da como resultado una disminución en la tensión al rompimiento. Lo mismo sucede con el copolímero A60B40, pero no así con el copolímero A80C20, tal vez esto se deba a que con la irradiación no se afecta la cristalinidad del copolímero y si se formaron las redes de polidiacetilenos.

En lo que respecta al Módulo de Young's, se observa una tendencia general de un aumento de este módulo. Esto se debe a que la cristalinidad en general disminuye con la radiación pero aumentan las redes que se forman de diacetilenos, al aumentar estas redes el polímero y copolímeros aumentan su rigidez pero disminuye su elasticidad. La tensión a la elongación, la tensión al rompimiento y el Módulo de Young's de los polímeros irradiados depende del grado de cristalinidad.

La gran dependencia, de la tensión al estiramiento por la irradiación puede ser explicada por la tensión interna, la cuál aparece en las muestras en cierto grado de uniones de entrecruzamiento y decrece la fuerza de tensión de la muestra.

El homopolímero D100 ya fue preparado por Durlikov¹⁹⁸¹. En este trabajo se preparó en condiciones diferentes. Se encontró que este monómero tiene propiedades de Cristal-Líquido (CL). Esta propiedad se encontró al hacer un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que se muestra en la figura No. 3, en la curva No. 1. En esta curva No. 1 podemos observar tres endotermas de calentamiento en 78-82.5 °C y en 86 °C. La primera endoterma representa una transición de cristal-mesofase, la segunda una mesofase-mesofase y la tercera representa una isotropización. En la primera se observa

una mesofase con una textura cónica nemática y en la segunda no presenta cambios en esta textura, lo que nos indica que ambas mesofases son nemáticas. En este mismo DSC figura No. 3, observamos la curva del polímero D100 que muestra solo una transición de isotropización (corroborado por estudios ópticos de rayos X) a 131 °C. También en la Figura No. 3 observamos una endoterma en 92 °C del copolímero D50A50, que corresponde a una transición de isotropización. Fue reducida la temperatura de transición de fusión del polímero D100 por la copolimerización con el monómero flexible A. El copolímero de D y A tuvo una temperatura de transición de fusión 92 °C que es inferior a la temperatura de fusión del polímero D100, pero es mayor a la temperatura de fusión del cristal líquido.

Las curvas del DSC del copolímero A40B60 curva No. 1 y A60C40 curva No. 2 se muestran en la figura No 4, en la curva No. 1 observamos una mesofase, entre el intervalo de temperaturas de 48-66 °C. Se observa textura cónica nemática, esto se corrobora por la observación de la mesofase en el microscopio de luz polarizada. En el caso de A60C40 se observan dos cambios de temperatura también una a 38 y la otra a 60 °C, pero en este intervalo de temperaturas no se observa una mesofase, esto también se corrobora por las observaciones al microscopio de luz polarizada.

En la figura No. 5 se muestran los resultados de los análisis termomecánicos (TMA) de los copolímeros A40B60 y A60C40. En el caso de la curva No. 1 del copolímero A40B60 observamos un cambio de fase a los 46 °C lo que viene a reforzar las observaciones anteriores de la presencia de una mesofase de este copolímero. En el caso de la curva No. 2 del TMA, que pertenece al copolímero A60C40 observamos un cambio de fase a los 60 °C lo que nos indica que efectivamente no aparece una mesofase en el intervalo de temperaturas que se muestra en el DSC de la figura 4, curva No. 2. El primer pico que aparece en esta curva No 2 a los 40 °C es el principio del cambio de fase y el último pico que aparece a los 60 °C es el del cambio de fase a líquido, por lo que las curvas de TMA nos ayudan a corroborar las fases que observamos en los análisis de DSC de la figura No. 4.

La polimerización de entrecruzamiento del copolímero A40B60 irradiada, fue llevada a cabo en los estados: sólido, líquido-cristalino y estado líquido.

En las figuras No. 6 y 7 se muestran los espectros de absorción de Infrarrojo (IR) y de Ultravioleta-Visible (UV) del copolímero A40B60 respectivamente después de irradiarlo a 20 °C (estado sólido), a 60 °C (estado Líquido-Cristalino), y a 100 °C, con una bomba de electrones (a 50 Mrad). Como puede verse en la figura no. 7 de los análisis de UV en la muestra irradiada a 20 °C, muestra absorción máxima alrededor de 500 nm debido a la formación de cadenas largas y grandes, y además a la gran conjugación en el estado

sólido, mientras que la muestra irradiada a 60 °C en el estado cristal-líquido muestra también una absorción máxima alrededor de 500 nm debido a la formación de cadenas conjugadas grandes al igual que la irradiada a 20 °C en el estado sólido. (figura 6).

El espectro de infrarrojo de las tres muestras que fueron irradiadas de este copolímero A40B60 muestran bandas a 2220 cm^{-1} características de enlaces triples conjugados con dobles enlaces en el polidiacetileno. La polimerización de entrecruzamiento del cristal-líquido, da lugar a la formación de redes de polidiacetilenos.

En el estado líquido a 100 °C, pequeñas secuencias de polidiacetilenos son formados como se puede ver en el espectro de ultravioleta -visible posiblemente causado por esos polidiacetilenos amorfos que no alcanzan a formar redes de diacetilenos significativas.

En este trabajo se encontró que la polimerización topoquímica también se lleva a cabo en el estado de cristal-líquido.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En conclusion, se ha logrado sintetizar y caracterizar nuevos poliésteres y copoliésteres termoplásticos que contienen diacetilenos y con un alto peso molecular. Los poliésteres fueron sintetizados topoquímicamente con entrecruzamiento formando una red de polidiacetilenos, utilizando irradiación con una bomba de electrones.

En el copolímero A40B60 se observó una mesofase de cristalal-líquido, que al realizarse estudios de calorimetría diferencial de barrido se observó una textura en nemática y se hizo una polimerización de entrecruzamiento en el estado de cristal-líquido, dando como resultado una red de polidiacetilenos.

La tensión al estiramiento de los copolímeros decrece cuando disminuye la cristalinidad o el punto de fusión de los cristales. La radiación hace que decrezca la elongación en la ruptura e incrementa el Módulo de Young's.

En los resultados de este trabajo se muestra una amplia variedad de diacetilenos que dan un alto peso molecular, que son sintetizados por reacciones de acoplamiento oxidativo bajo condiciones suaves.

El peso molecular ha sido adicionalmente incrementado por la remoción de moléculas de agua. Por lo tanto las propiedades mecánicas han sido mejoradas y además estos polímeros fueron solubles en los disolventes clorados y pueden formar películas delgadas.

Los grupos diacetilénicos de estos poliésteres son sensibles a la luz y estos experimentos por radiación la polimerización topoquímica de entrecruzamiento y forman una red de polidiacetilenos.

La susceptibilidad de 3^{er} orden de la óptica no lineal X^3 de estas películas está dentro de un intervalo de 10^{11} a 10^{10} esu, y estos valores son comprobables al compararlos con aquellos informados por Langmuir-Blodgett en membranas de polidiacetilenos.

Los poliésteres derivados del alcohol propargílico son muy económicos y proporcionan nuevos e interesantes materiales poliméricos, obtenidos por reacciones químicas de grupos diacetilénicos semejantes, como reacciones de halogenación, reacciones con amidas, etc. Investigaciones como estas existen en muchos lugares del mundo y serán publicadas en un futuro.

REFERENCIAS

- 1.- Neyra Ricardo, Nuevos poliésteres que contienen grupos diacetilénicos, tesis, México D.F., 1994.
- 2.- George Odian, Principles of Polymerization, 3a edition, . John Wiley and Sons. Inc. 1976.
- 3.- Luis Bilurbinia, Materiales No Metálicos Resistentes a la Corrosión, , Edit Macombo
- 4.- Lenz Robert, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Interscience Publishers 1981
- 5.- Willard, Métodos Instrumentales de Análisis, . Gpo. Editorial Iberoamerica
- 6.- Lawrencece. De. MerceI D., Mechanical Properties of Polymers and Composites 2a Edit.,
- 7.- G. Wegner. Naturforsh, 24b, 824 (1969)
- 8.- P. Smith, Bell Syst. Tec. J., 62, 1975 (1982).
- 9.- D. Bloor and R. Chance, Editors, Polydiacetylenes, Martinus Nihihoff Dordrecht , Netherland, 1985.
- 10.- D: C. Chemilaj. Zysss. De., Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and crystals, vol. 2, Academi Press, Inc., New York, 1987.
- 11.- R. Baughman., E. Turi, J. Polym., Sci., Polym. Phys., De., 11, 2453, 1973
- 12.- P., Townsen, G. Baker, N. Schlotter, C. Klausner and S. Etemad, Appl. Phys., Lett., 53 ,1782, 1988.
- 13.- W. Krug., E. Miao, M. Derstine and J. Valera, J. Opt. Soc. Am., B6, 726, 1989.
- 14.- J. Le Moigne, A. thierry, P. Cholet, F. Kajzar and J. Messier, J. Chem. Phys., 88, 6647, 1988
- 15.- P. Chollet, F. Kajzar, J. Messier, J. Nunzi and D. Grec, Rev. phys. Apll, 22, 1221, 1987.
- 16.- M. Thakur and S. Meyler, Macromolecules, 18, 2341, 1985.
- 17.- G. Wagner, Macromolec. Chem., 13, 219 1970.
- 18.- L. Yu, m. Chen, L. Dalton, J. polym. Sci., polym. chem. De., 29, 127, 1991
- 19.- M. Estrada, G. Burillo and T. Ogawa, Polymers of Advanced Technologies, 3, 419, 1992.
- 20.- J. Peréz, G. Burillo, M. Roa, C. Vazquez, and T. Ogawa, Polym. Bull., 27, 527, 1992
- 21.- R. Liang and A. Reiser, J. Polym. Sci., Polym. Chem. De., 25, 451, 1987

- 22.-R. Liang, W. Lai and Reiser, *Macromolecules*, 19,1685, 1986.
- 23.- M. F. Rubner, *Macromolecules*, 19, 2129, 1986.
- 24.- M. Rubner, *Macromolecules*,19,2114,1982.
- 25.- A. Hay, *J. Org. Chem.*, 25,1275,1960.
- 26.-A.Newkirk, A. Hay, R. McDonald, *J. Polym.Sci.,Polym. Chem., De.*,2, 2217, 1964.
- 27.-M. Bardamova, et al, *Vysokomolek. Soedin.*, B9 (11);ca. 6830218y 1968.
- 28.-S. Kuhiling, H. Keul, and H. Hocker, *Macromoleculas*, 23, 4192 (1990)
- 29.- D. Rutherford, J. Stille, C. Elliott and V. Reichert, *Macromolecules*, 25, 2294, (1992)
- 30.- E. Kwock, T. Braid Jr. and F. Miller, *Macromolecules*, 26, 2935, (1993)
- 31.- S. Fomine, T. Ogawa, *Polimer Journal*, 26, 95 (1994)
- 32.- S. Fomine, M. Marin and, T. Ogawa, *Macromolecules symposium*, (1994) in Press.
- 33.-Fomine S, Neyra R. And Ogawa T. (1994) *Polym. J*, 26, 845
- 34.- Alexandrova, L. Chavarin C., and Ogawa T. (POLYMEX-93, p. 215 (M. Aguirre, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Circuito Exterior, CU México D.F. 04510, México)
- 35.- Claudia Valverde , Larissa Alexandrova, Eshaide Adem, Takeshi Ogawa and D.V.G.L.N. Rao, *Polymers for advanced Technologies*, vol. 7, pp 27-30, 1995.
- 36.- C. Campbell, G. H. Milburn, A.J. Shand, A.R. Wernicke, Wriqth, *International J. Polymere Mater.*, 1993, Vol22, pp.85-90.
- 37.- s. Nesu and J.B. Lando, *Journal Of Polymers Science:Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33, pp. 2455-2461, 1995.
- 38.- S. Durtikov, Z. Chen, and, Wang, *Polym. prepr.*, 33, 483, (1992)