

00580



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS DE NUEVOS POLIÉSTERES
MEDIANTE POLIMERIZACIÓN
INTERFACIAL”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-POLÍMEROS

P R E S E N T A:

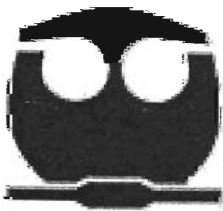
I.Q. JOSÉ CIRILO IGNACIO LARA ESTÉVEZ

TUTOR

Dr. EMILIO BUCIO CARRILLO

2005

M349140





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: José Cirilo Ignacio Lara Estevez

FECHA: 6 / octubre / 2005

FIRMA: 

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Francisco López Serrano Ramos
Secretario: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal: Dra. Guillermina Burillo Amezcua
Primer suplente Dr. Rafael Herrera Nájera
Segundo suplente M. en C. Marco A. Uresti Maldonado

*Este trabajo se desarrolló en el Instituto de Ciencias Nucleares UNAM;
México D.F. 04510, en el laboratorio de macromoléculas.*

TUTOR DE TESIS:

Dr. Emilio Bucio Carrillo



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por ser asesor y guía en la realización del presente trabajo

A la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua por su apoyo y orientación en la realización del presente trabajo

Al Dr. Joaquín Palacios Alquisira por sus valiosos consejos y amistad

Al M.en C. Marco A. Uresti Maldonado por el interés y la ayuda prestada en la revisión de esta tesis

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su asesoría y comentarios sobre la presente tesis

Al Dr. Francisco López Serrano por la revisión y crítica a la presente tesis

Al QFB. Luis M. Por la ayuda prestada en la realización de las pruebas mecánicas de los polímeros

A la Q. Alejandrina Acosta Huerta por su ayuda en la realización de los estudios de RMN

A la IQ. Leticia Baños López la determinación de Rayos-X.

Al I.Q. Gerardo Cedillo por la ayuda en GPC

A la Srta. Berta Milla E. por su apoyo en el área administrativa

Índice de ilustraciones	
Índice de tablas	
Resumen	

CAPITULO 1

1.	Introducción	1
1.1	Objetivos	4

CAPITULO 2

2.	Generalidades	6
2.1.	Policondensación	7
2.2.	Polimerización interfacial	11

CAPITULO 3

3.	Técnicas de caracterización en polímeros	15
3.1.	Espectroscopia de Infrarrojo(IR-ATR)	16
3.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	18
3.3.	Calorimetría Diferencial de Barrido(DSC)	19
3.4.	Ángulo de contacto	21
3.5.	Absorción de agua	22
3.6.	Viscosimetría	23
3.7.	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	25
3.8.	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	26
3.9.	Resistencia mecánica	28
3.10.	Rayos-X	30

CAPITULO 4

4.	Desarrollo Experimental	34
4.1.	Equipo y reactivos	35
4.1.1.	Equipo	35
4.1.2.	Reactivos	37
4.1.3.	Disolventes	38
4.2.	Metodología	38
4.2.1.	Obtención de monómeros	38
4.2.1.1.	Monómero bisfenol	38
4.2.1.2.	Monómero cloruro de diácido	39
4.2.2.	Polimerización del poliéster	39
4.2.3.	Mecanismo de reacción del poliéster	40
4.2.4.	Polímeros a sintetizar	42

CAPITULO 5

5.	Resultados	43
5.1.	Cloruros de diácido	44
5.2.	Caracterización de los polímeros	45
5.2.1.	Espectroscopia Infrarroja(IR-ATR)	45

5.2.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	46
5.2.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
5.2.4.	Viscosimetría	50
5.2.5.	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	51
5.2.6.	Ángulo de contacto	52
5.2.7.	Absorción de agua	52
5.2.8.	Resonancia Magnética Nuclear	53
5.2.9.	Resistencia mecánica	54
5.2.10	Rayos-X	56
5.2.11.	Formación de películas	57
5.2.11.	Resumen de resultados	58

CAPITULO 6

6.	Conclusiones	60
7.	Bibliografía	62
	Anexos	66
	Anexo 1 Espectros de absorción en la región de infrarrojo	67
	Anexo 2 Termogramas. Calorimetría Diferencial de Barrido(DSC)	74
	Anexo 3 Termogramas. Análisis Termogravimétrico.(TGA)	81
	Anexo 4 Espectrogramas de Rayos X	88

Índice de ilustraciones

Fig.		Pág.
2.1	Esquema de conversión contra tiempo	8
2.2	Esquema de un reactor de policondensación	11
2.3	Polimerización interfacial del Nylon	13
3.1	Espectro IR del Bisfenol A	17
3.2	Bis A/6FDAC	19
3.3	ARDEL D-100	21
3.4	Ángulo de contacto	22
3.5	Bis A/6FDAC	23
3.6	Bis A/TER	25
3.7	Bis AF/TER	25
3.8	Bis A/6FDAC	25
3.9	Campo magnético y espines nucleares	26
3.10	Grafica esfuerzo-deformación	29
3.11	Curvas esfuerzo-deformación típicas	29
3.12	Patrón de difracción del poli Bis A/TER	32
4.1	Esquema de reacción 1. Preparación del diácido	39
4.2	Esquema del reactor	40
4.3	Esquema 2. Polimerización	40
4.4	Mecanismo de reacción	41
5.1	Termogramas de los polímeros sintetizados	47
5.2.1	Comparación DSC Bis O/DPAC y Bis O/6FDAC	47
5.2.2	Comparación DSC Bis O/DPAC y Bis A/DPAC	47
5.2.3	Comparación DSC Bis A/ODAC y Bis A/DPAC	48
5.2.4	Comparación DSC Bis AF/DPAC y Bis A/DPAC	48
5.2.5	Comparación DSC Bis AF/ODAC y Bis A/ODAC	49
5.2.6	Comparación DSC Bis AF/ODAC y Bis AF/DPAC	49
5.2.7	Comparación TGA Bis A/ODAC y Bis A/ODAC	49
5.2.8	Comparación TGA Bis A/DPAC y Bis AF/DPAC	49
5.2.9	Comparación TGA Bis AF/ODAC y Bis AF/DPAC	50
5.2.10	Comparación TGA Bis A/DPAC y Bis A/ODAC	50
5.2.11	Comparación R-X Bis AF/DPAC y Bis A/DPAC	56
5.2.12	Comparación R-X Bis A/DPAC y Bis A/ODAC	56
5.2.13	Comparación R-X Bis AF/ODAC y Bis A/ODAC	57
5.2.14	Comparación R-X Bis O/6FDAC y Bis O/DPAC	57

Índice de tablas

Tabla		Pág.
5.1	Absorción en la región de IR del grupo C=O (cm^{-1})	45
5.2	Viscosidades intrínsecas η de los poliésteres en dL/g	51
5.3	Pesos moleculares M_n (g/gmol), M_w (g/gmol) y PD	51
5.4	Ángulos de contacto de los poliésteres en °	52
5.5	Absorción de agua de los poliésteres en %	53
5.6	Señales y asignación de señales de $^1\text{H RMN}$ y $^{13}\text{C RMN}$ (δ en ppm)	53
5.7	Esfuerzo a la tensión de los polímeros en estudio Modulo de Young(N/mm^2)	55
5.8	Tabla comparativa	58

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nuevos poliésteres que contienen el grupo diácido; empleando el método de policondensación interfacial, donde el bisfenol se disuelve en NaOH y agua, mientras el diácido es soluble en cloroformo, empleando como catalizadores el cloruro de bencil trietil amonio y bisulfito de sodio, una vez disueltas las especies en sus respectivos disolventes, se procedió a efectuar la polimerización empleando un agitador mecánico durante 4 horas, el polímero se precipita en metanol, se purificó disolviendo en cloroformo y se re-precipitó en metanol. Se realizó la caracterización de los nuevos materiales obtenidos.

Summary

A series of aromatic polyesters, containing diacids, were synthesized under phase transfer conditions. The copolymers were obtained in an essentially quantitative yield, these were soluble in common organic solvents and would readily form clear, colorless films from solution. The optimum conditions of polymerization, were obtained via polycondensation at room temperature and a reaction time of 4 h in chloroform. All polymers were characterized by FTIR, GPC, viscosity, water contact angle, water absorption, TGA, DSC, X-ray and NMR. The prepared polyesters showed excellent thermal stability, as measured by TGA (10% wt loss). The structures of the polyesters were confirmed by NMR and FTIR spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Los poliariatos son poliésteres aromáticos que contienen un diácido carboxílico y un diol aromático, existen numerosos estudios sobre estos materiales en donde se clarifica la relación entre la estructura y las propiedades de dichos materiales. En la actualidad existen algunos poliariatos comerciales disponibles empleados en la manufactura de plásticos de alta calidad. El primer poliariato comercial disponible está basado en el 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano (bisfenol A) y una mezcla de ácidos isoftalato y tereftalato, los cuales tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) cercana a los 190 °C. Las características que deben poseer los poliésteres para ser considerados de alta calidad son: poseer alta T_g , buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, alta estabilidad térmica, y ser de fácil procesamiento. Recientemente han sido reportados poliésteres del tipo poliamidas y poliiimidas en los cuales es característica la sustitución de un anillo de piridina. Estos materiales poseen alta temperatura de transición vítrea y alta solubilidad en disolventes orgánicos comunes.

Durante los últimos años, ha cobrado importancia la presencia del grupo hexafluoro en los sistemas poliméricos debido a que éste incrementa la temperatura de transición vítrea T_g , la estabilidad térmica y la solubilidad, disminuye la absorción de agua y el color, pero lo más importante es que disminuye la cristalinidad. En los monómeros que contienen el grupo hexafluoroisopropilideno (6F) se han encontrado potenciales aplicaciones en la obtención de polímeros de alta calidad, debido a su alta estabilidad, son flexibles, y reducen el volumen libre disminuyendo la cristalinidad, generando polímeros amorfos, los cuales muestran drásticos contrastes al ser comparados con sus análogos no-fluorados. En general la presencia del grupo 6F en polímeros incrementa la solubilidad, la estabilidad térmica y oxidativa, la transparencia óptica, la resistencia a la flama y la resistencia a la radiación UV.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nuevos poliésteres que contienen un grupo diácido; empleando el método de policondensación interfacial, donde el bisfenol se disuelve en una solución acuosa de NaOH, (fase acuosa), mientras el diácido se coloca en cloroformo (fase orgánica), además de la adición del catalizador cloruro de bencil trietilamonio y bisulfito de sodio. Una vez disueltas las especies en sus respectivos disolventes se procede a efectuar la polimerización mezclándolos, empleando para ello un agitador

mecánico durante 4 horas, después de este tiempo el polímero se precipita en metanol y se filtra al vacío. Una vez obtenidos los polímeros, estos se purifican disolviéndolos en cloroformo y re-precipitando en metanol con la finalidad de eliminar las cadenas de bajo peso molecular. Se realizó la caracterización de los nuevos materiales obtenidos.

A diferencia de trabajos previos, en esta tesis se logró la síntesis de una serie nueva de 6 poliésteres los cuales presentan una alta temperatura de transición vítrea en el rango de 147 a 215°C, las viscosidades reportadas se encuentran entre 0.35 y 1.3 dL/g, con pesos moleculares que varían de 17 000 g/gmol hasta 60 000 g/gmol, la absorción de agua en general es muy baja ya que en promedio es menor a 0.2%. Los polímeros sintetizados son hidrofóbicos ya que presentan ángulos de contacto superiores a 74°. Todos son solubles en cloroformo.

OBJETIVOS

1.1 Objetivos

El objetivo del presente trabajo es obtener películas poliméricas de poliésteres aromáticos sintetizados a partir de cloruros de diácido (DPAC, 6FDAC, ODAC) y dioles (Bis A, Bis O, Bis AF), se espera que presenten excelentes propiedades mecánicas y de alto peso molecular, mediante la técnica de polimerización interfacial, para lo cual se realizará lo siguiente:

- Síntesis de diferentes cloruros de diácidos a partir de diácidos carboxílicos, así como la purificación de los mismos
- Síntesis de nuevos poliésteres del tipo arilato por el método de polimerización interfacial
- Encontrar las condiciones óptimas tales como: disolvente, tiempo de reacción, catalizador, tipo de agitación, etc.
- Obtención de películas poliméricas por evaporación del disolvente
- La caracterización de nuevos materiales mediante: Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), viscosidad, Absorción de Agua, Ángulo de Contacto, Rayos X, y Resonancia magnética nuclear (RMN).
- Obtener películas poliméricas térmicamente estables con baja absorción de agua

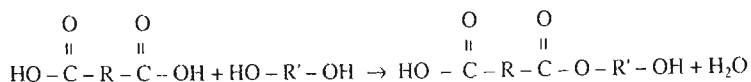
GENERALIDADES

2. Generalidades

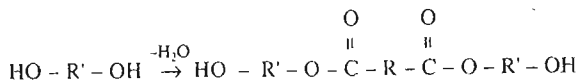
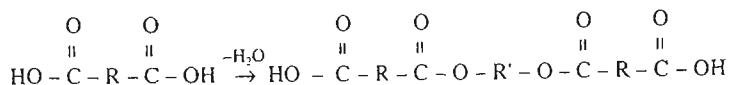
2.1 Policondensación

El primer polímero sintético, la *Baquelita*, se obtuvo mediante una reacción de policondensación del fenol con el formaldehído. Asimismo, la mayoría de los polímeros sintéticos que se utilizaban antes de la II Guerra Mundial se obtenían también de esta forma. La polimerización por condensación, contrariamente a los otros tipos, procede por una serie sucesiva de reacciones ordinarias de condensación entre monómeros polifuncionales; de ahí que se le llame también polimerización por etapas (*Step polymerization*). Por ejemplo, un poliéster se forma por sucesivas condensaciones entre un diol y un diácido con pérdida de una molécula de agua. (Katime, 1994)

La formación del polímero se inicia por reacción de una molécula de dialcohol (diol) con una de diácido:



Este éster puede reaccionar a continuación bien con una molécula de dialcohol o bien con una de diácido, dando lugar a las siguientes reacciones:



Estas reacciones continúan produciéndose hasta que se agote uno de los dos reactivos. En este tipo de polimerización el peso molecular medio aumenta lentamente.

Para ilustrar gráficamente la situación que se obtiene en un proceso de policondensación de dos monómeros A y B, vamos a suponer que se parte inicialmente con diez moléculas de cada uno de los monómeros. Para este sistema, se observa que mientras el porcentaje de moléculas de monómero que reaccionan aumenta considerablemente, el grado de polimerización lo hace más lentamente con el tiempo de reacción. (Katime, 1994)

En el siguiente esquema se muestra lo que ocurre cuando progresa la conversión y el tiempo:



Fig. 2.1 Esquema de conversión contra tiempo

Para que pueda tener lugar la policondensación, los dos monómeros deben ser por lo menos difuncionales. Si ambos monómeros son difuncionales obtendremos polímeros lineales; pero si los dos monómeros, o uno de ellos es trifuncional o de una funcionalidad mayor, se obtendrá siempre polímeros ramificados. Este hecho se refleja de manera muy acusada en las propiedades físicas del producto obtenido. Los polímeros lineales son solubles en disolventes orgánicos; por la regularidad de su estructura suelen ser semicristalinos y se funden, a

menos que el punto de fusión esté por encima de la temperatura de descomposición. En estos polímeros lineales cada molécula, independientemente de su longitud, posee siempre dos grupos funcionales libres. (Katime, 1994)

El mecanismo de reacción es completamente diferente al de adición. En primer lugar, en estas polimerizaciones no hay iniciación ni tampoco terminación; los monómeros empiezan todos a reaccionar por sí mismos y lo hacen hasta el agotamiento. Además, todas las especies moleculares presentes reaccionan en un momento dado (en el proceso por radicales libres sólo reaccionaban las que eran radicales).

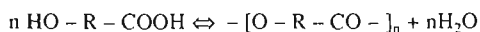
Por otra parte, en el mecanismo de radicales libres el peso molecular está controlado por la competencia entre las etapas de propagación, iniciación y terminación, y es aproximadamente constante a lo largo de la polimerización, mientras que ahora el peso molecular crece constantemente con la conversión, pues empieza en uno, dado (el correspondiente al monómero) y va aumentando a medida que se unen más monómeros a la cadena; por ello, tiempos grandes de reacción dan pesos moleculares grandes (recordemos que en radicales libres, se obtiene simplemente más polímero).

Además, la policondensación es muy sensible en su velocidad a los catalizadores (por ejemplo, el tipo ácido-base). Se puede decir que la policondensación consiste en una serie repetida de reacciones orgánicas muy corrientes, mientras que la poliadición constituye un ejemplo claro de reacción en cadena.

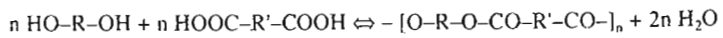
Finalmente, las policondensaciones requieren energías de activación comprendidas entre 125 y 250 kJ/mol, mientras que para las poliadiciones se necesitan energías de activación considerablemente menores. Por ejemplo: Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes para formar ésteres. (Katime, 1994).

Hay distintos métodos para la síntesis de poliésteres, entre los que cabe destacar los siguientes:

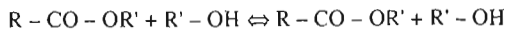
1. Esterificación de un diácido hidrocarboxílico



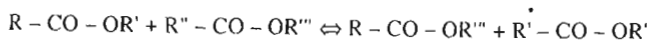
2. Esterificación de un diácido y un glicol



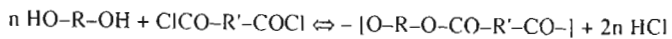
3. Intercambio de éster con alcohol



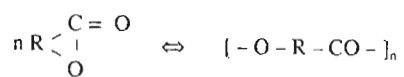
4. Intercambio de éster con éster



5. Esterificación de cloruro de acilo



6. Polimerización de lactonas



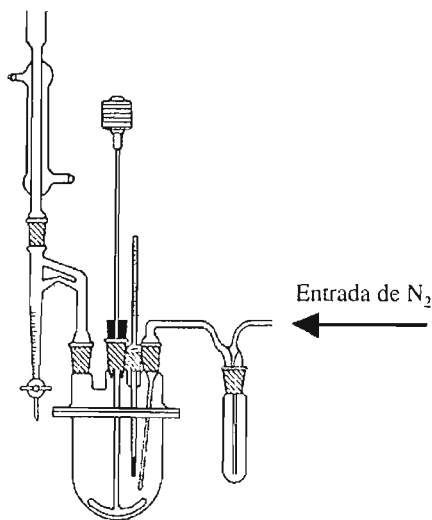


Fig. 2.2 Esquema de un reactor de policondensación

2.2 Polimerización interfacial

Esta técnica de polimerización se utiliza en policondensaciones que hacen uso de reacciones rápidas del tipo *Schotten-Baumann*. Consiste básicamente en la reacción de monómeros disueltos en diferentes medios, los cuales son inmiscibles entre sí. La polimerización se realiza en la interfase de dos fases líquidas, una de tipo orgánico y la otra acuosa.

La fase acuosa contiene un reactivo base de *Lewis*, por ejemplo una diamina, y la fase orgánica un ácido de *Lewis* tipo dicloruro de ácido. La reacción se produce a temperaturas bajas en la interfase en donde precipita el polímero formado. La velocidad de polimerización está controlada por la difusión de los reactivos y se favorece en los sistemas agitados.

La polimerización interfacial sigue un mecanismo diferente al de las polimerizaciones por etapas normales. Los reactivos difunden hasta la interfase y allí reaccionan con el extremo reactivo del polímero ya formado.

Los monómeros suelen ser diaminas o glicoles del ácido correspondiente. Veamos, por ejemplo, la obtención del poliuretano a partir de piperazina y cloroformiato de etileno:



La diamina se disuelve en agua y el dicloruro de ácido en benceno, tolueno, octano, tetracloruro de carbono, dietil éter o cloroformo. Al colocar en contacto estos dos líquidos inmiscibles se forma una interfase a través de la cual se empieza a difundir la diamina de la fase acuosa hacia la fase orgánica.

La reacción entre los monómeros es muy rápida incluso a temperatura ambiente, dando lugar a la formación del polímero en la fase orgánica. Para evitar la reacción de este ácido con la diamina, que originaría una sal no polimerizable, se le añade sosa a la fase acuosa con el fin de neutralizar el ácido.

La formación del polímero en la interfase puede llegar a impedir la difusión de la diamina en la fase orgánica llegando a impedir la reacción de polimerización. Por este motivo es necesario retirar de forma continua el polímero a medida que se va formando.

Si se añaden unas gotas de fenoftaleína a la fase acuosa, se obtiene polímero coloreado. Puesto que la difusión de la diamina hacia la fase orgánica es relativamente lenta en comparación con la velocidad de polimerización, las pocas moléculas de diamina que van entrando en la fase orgánica reaccionan inmediatamente. Esta es una característica muy importante, ya que no se requiere que los monómeros estén en proporciones estequiométricas.

Este tipo de polimerización suele dar productos de elevados pesos moleculares. Por otra parte, la baja concentración de diamina en la fase orgánica y la alta velocidad de reacción hacen que las moléculas de diamina reaccionen con las cadenas ya formadas originándose polímeros de alto peso molecular.

La elección del disolvente en la fase orgánica juega un papel importante, en el control del peso molecular, ya que la reacción parece que tiene lugar en el lado de esta fase de la interfase. Si el disolvente orgánico tiende a precipitar las cadenas de alto peso molecular, pero no las de bajo peso molecular se favorecerá la obtención de los primeros. Además hay que tener en cuenta que el disolvente puede afectar las características de la difusión del sistema, lo que es de gran importancia para las características finales del polímero (Katime, 1994).

Existen dos métodos de polimerización interfacial: con y sin agitación.

Polimerización interfacial sin agitación:

En esta técnica de polimerización no se aplica agitación alguna a los líquidos inmiscibles. Se requiere que el polímero formado no sea soluble en la fase orgánica, con la finalidad de que se permita la formación de una película delgada de polímero en la interfase, que en condiciones adecuadas pueda ser jalada del área de la interfase como un tubo continuo colapsado.

En la Figura 2.1 se muestra un dispositivo muy simple con el que puede obtenerse nylon empleando esta técnica de polimerización, este experimento es conocido como “el truco de la cuerda de nylon” (Mark y col., 1987)

La polimerización interfacial sin agitación se utiliza para producir membranas con propiedades de intercambio de iones, membranas compuestas de soporte, usadas como membranas de osmosis inversa para propósitos de desalinización (Kwak y col., 1997), para pervaporación y separación de gases.

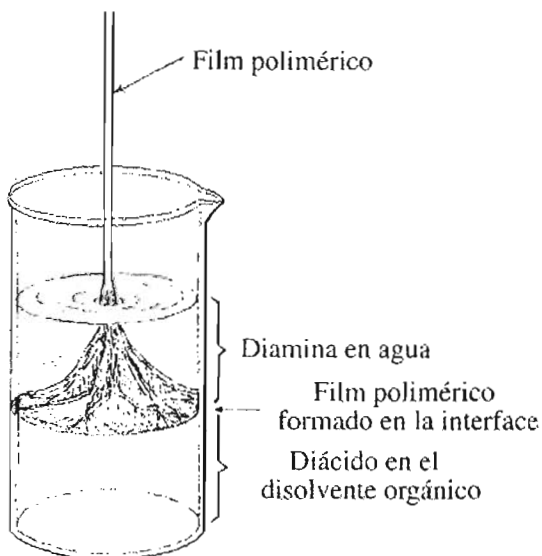


Fig. 2.3 Polimerización interfacial del nylon

Polimerización interfacial con agitación

La polimerización interfacial con agitación se emplea para producir microcápsulas, las cuales consisten de un corazón líquido o sólido y una pared permeable o no, para proteger el material encapsulado del ambiente o bien para liberar el agente activo de una manera controlada en su medio circundante, el agente activo puede ser medicamento, pesticidas, herbicidas, tintas, etc. (Zydowicz y col., 2001).

Factores que influyen en el rendimiento y peso molecular:

Alta pureza de los intermediarios, velocidad de reacción, ausencia de reacciones laterales, adecuada agitación, solubilidad del polímero, naturaleza y pureza de los solventes, relación de volumen de las fases, concentración de los reactivos, adición de sales y bases, y agentes de transferencia de fase. (Mark y col., 1987)

Ventajas y desventajas del método de polimerización interfacial

Este método de polimerización tiene ventajas características. Así, la pureza de los reactivos no es tan exigente como en las polimerizaciones en bloque; no es necesario utilizar proporciones estequiométricas de ambos reactivos para obtener pesos moleculares elevados; también pueden utilizarse temperaturas bajas, que evitan las reacciones secundarias en polímeros térmicamente inestables, que contribuyen a obtener pesos moleculares bajos. Sin embargo, las desventajas que presentan han dificultado el desarrollo comercial, siendo las más importantes el elevado precio de los reactivos y las grandes cantidades de disolvente orgánico que hay que utilizar. La polimerización interfacial puede utilizarse para obtener diversos polímeros, aunque los policarbonatos son los únicos que se obtienen a gran escala. (Katime, 1994)

Los beneficios de la catálisis por transferencia de fase (CTF) radican en la eliminación de solventes orgánicos y de bases peligrosas y tóxicas, además de la simplicidad del procedimiento sus altos rendimientos y pureza de los productos. Además son atractivos ya que con las demandas de las leyes ambientales se producen menos residuos y se disminuye el consumo de energía. (Wang y col., 2005)

**TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN
POLÍMEROS**

Dadas las necesidades de nuestra sociedad es muy importante la síntesis de nuevos compuestos para una posible aplicación en la industria; es aquí donde juega un papel importante la caracterización de un nuevo compuesto, ya que existen técnicas complementarias con las cuales se puede saber los grupos químicos presentes, comportamiento térmico, grado de cristalinidad, resistencia mecánica, etc.

La primera motivación para determinar la estructura molecular de una cadena polimérica es relacionar la estructura del polímero y las propiedades de desempeño del mismo en su aplicación final. Si las cadenas poliméricas son completamente caracterizadas y la base estructural de sus propiedades es conocida, la reacción de polimerización se puede optimizar y controlar para producir propiedades óptimas a partir de un sistema químico particular (Koenig, 1999).

3.1 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Fourier transform infrared) (FTIR) ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular. Sus aplicaciones de tipo analítico la han convertido en una herramienta indispensable en el laboratorio químico.

La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible. Como toda radiación electromagnética, la radiación infrarroja es un movimiento ondulatorio, formado por un campo magnético oscilante. La radiación infrarroja, puede caracterizarse por la longitud de onda (Katime, 1994).

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra de polímero, algunas de las frecuencias son absorbidas mientras que otras frecuencias son transmitidas. Las transiciones involucradas en la absorción del infrarrojo esta asociado con cambios vibracionales dentro de la molécula.

Los diferentes enlaces presentes en los polímeros (C-C, C=C, C-O, O-H, N-H, etc.) tienen diferentes frecuencias vibracionales. La presencia de estos enlaces en los polímeros pueden ser detectados identificando las frecuencias características como bandas de absorción en el espectro infrarrojo. Los polímeros usualmente absorben el rango de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{ }\mu\text{m}$ - $15.4\text{ }\mu\text{m}$) (Rabek, 1993).

FTIR-ATR (ATR-attenuate total reflectance) Reflectancia total atenuada también llamada IRS (internal reflection spectroscopy) espectroscopia de reflexión interna, es una técnica ampliamente usada para el análisis de muestras de polímero con baja transmisión. ATR es un método de contacto que involucra un cristal con un índice de refracción grande y baja absorción en el infrarrojo en la región de interés. La profundidad de la penetración depende de varios factores que incluyen el ángulo de incidencia y el índice refractivo.

La principal ventaja del ATR es que puede obtener espectros de muestras opacas. La longitud del cristal determina la sensibilidad de la técnica debido a que la relación señal/ruido se mejora con un incremento en el número de reflexiones que esta en función de la longitud del cristal.

Una de las limitaciones del ATR es que no se puede reproducir la presión y el área de contacto entre la muestra y el cristal.

Otro inconveniente es el hecho de que las frecuencias observadas cambian con respecto a aquellas observadas en espectroscopia de transmisión y las intensidades relativas pueden ser diferentes. Estos inconvenientes pueden superarse si se conocen las constantes ópticas del polímero (Koenig, 1992).

Mediante esta técnica será posible verificar la formación del nuevo enlace entre los monómeros a través del grupo funcional C=O característico de los poliésteres, que será formado por la unión del cloruro de diácido con el difenol, esperamos la aparición de una banda en el número de onda de $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$

Así como la desaparición de señales entre $3570\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ de los grupos OH y COOH. Se muestra en la figura 3.1 el espectro de infrarrojo del monómero Bisfenol A.

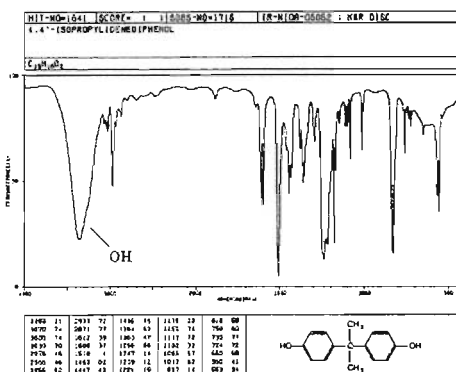


Fig. 3.1. Espectro IR del Bisfenol A

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica es la estabilidad contra la degradación del material expuesto a elevadas temperaturas en un ambiente inerte. Estos ambientes incluyen el vacío y atmósferas de gases inertes como el nitrógeno, helio, y argón.

La estabilidad termo-oxidativa es la estabilidad contra la degradación del material expuesto a elevadas temperaturas en un ambiente oxidante por ejemplo en aire. (Bicerano, 2002)

Esta técnica es bastante sencilla con la cual se puede ver la estabilidad térmica de los compuestos con respecto a la temperatura; es decir, en una gráfica de % de pérdida de peso vs. temperatura podemos saber la temperatura de descomposición de una muestra (Katime, 1994).

Esta técnica mide la cantidad y tasa de cambio en el peso de un material como función del tiempo o temperatura en una atmósfera controlada, con ella es posible caracterizar materiales que presentan pérdida de masa debida a la descomposición por oxidación o deshidratación.

El análisis de TGA proporciona información para la selección de materiales prediciendo su comportamiento en base a su estabilidad oxidativa y térmica, efectos de reactividad corrosiva sobre el material, humedad, y contenido de compuestos volátiles (Rivera, 1997).

Los procesos que se llevan a cabo cuando un polímero se degrada térmicamente, es la rotura de ciertos enlaces en la cadena, lo que da lugar a la formación de segmentos radicales o el desprendimiento de partes de la cadena o la formación de dobles enlaces. (Fried, 1995)

La degradación por calor de las sustancias orgánicas forma compuestos aromáticos es por ello que la inclusión de los mismos, es decir la aromatización de las cadenas aumenta la estabilidad de los polímeros. En el anillo la estabilización por resonancia aumenta la fuerza de enlace entre anillos de la cadena aumentando con ello la estabilidad térmica. (Fried, 1995)

De acuerdo con Stevens (Stevens M.P, 1975) para que un polímero sea considerado térmicamente estable, o resistente al calor, no debe descomponerse por debajo de los 400°C, ni perder sus propiedades útiles a temperaturas cercanas a la temperatura de descomposición.

Kane y colaboradores (Kane y col., 1991) reportaron un poliéster derivado del bisphenol A y 4,4'-hexafluoroisopropilideno dibenzoico (6FDA) (Bis A/6FDAC) fig. 3.2 cuyo TGA a 10% de pérdida de peso se encuentra a 458°C.

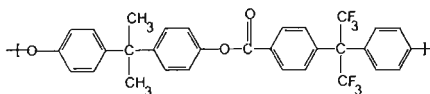


Fig. 3.2 Bis A/6FDAC

Esperamos que los poliésteres a sintetizar estén dentro del mismo orden de magnitud dado que las estructuras químicas son similares.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material. Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calorífico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. El método es uno de los más importantes en la determinación de las mesofases de un cristal líquido.

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

registra como pico ascendente y la absorción de calor como pico descendente (Billmeyer, 1978).

La diferencia fundamental entre los sistemas DTA y DSC estriba en que en esta última técnica la muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores individualmente. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Hay que tener en cuenta que este sistema está dividido en dos ciclos distintos. Uno de estos ciclos controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada, que es registrada. El segundo bucle tiene como función asegurar el que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el principio de “balance nulo” de temperatura. De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal producida, proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dt , es enviada al registrador. En la práctica, el registro es utilizado también para registrar la temperatura media de la muestra y de la referencia (Katime, 1994).

La Calorimetría Diferencial de Barrido es un Análisis Térmico que permite medir la cantidad de energía aplicada a una muestra, dado que la energía transferida es igual a la energía absorbida o liberada durante la transición, el balance de energía proporciona la medición calorimétrica de la energía de transición. Los cambios físicos o químicos que sufre la muestra se manifiestan como exotermas, endotermas o cambios en la pendiente de la línea base del termograma.

Mediante este análisis es posible determinar constantes térmicas como la temperatura de fusión, la temperatura de transición vítrea T_g , calores y entalpías de transición tales como los calores de fusión, cristalización, deshidratación, etc. (Rivera, 1997).

Un polímero completamente amorfo, a temperaturas altas está en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelve cada vez más elástico hasta que llega a la *temperatura de transición vítrea*, T_g , se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que, conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar,

hasta que al llegar a T_g , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve *vítreo*, es decir frágil, porque como sus cadenas aunque todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye por supuesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas.

Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros. Por ejemplo, los silicones, el polietileno y el hule natural tienen temperaturas de transición vítreas de -123 , -120 y -73 °C respectivamente. En cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polares o polarizables, tienen de por sí tan baja movilidad que son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requiere de altas temperaturas.

La temperatura de transición vítreas del poliéster comercial ARDEL D-100® (fig. 3.3) una combinación de bisfenol A y una mezcla 50/50 de ácido tereftálico e isoftálico es de 190 °C.

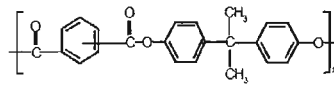


Fig. 3.3 ARDEL D-100®

Los grupos aromáticos confieren rigidez a las cadenas aumentando su T_g . Esperamos que los poliésteres basados en el bisfenol A y los diácidos aromáticos posean similares temperaturas de transición vítreas.

3.4 Ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto de una gota de un determinado líquido sobre un sustrato es utilizada para caracterizar la humectabilidad de la superficie del mismo.

El ángulo de contacto θ es definido como el ángulo formado entre la superficie y la línea tangente al punto de contacto entre la gota de líquido con la superficie del sustrato. Fig. 3.4

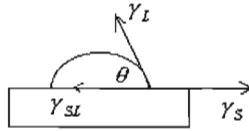


Fig.3.4 Ángulo de contacto

El valor de dicho ángulo depende de la energía superficial del sustrato γ_s , de la tensión superficial del líquido γ_L , así como de la tensión interfacial entre el sólido y el líquido γ_{SL} . El balance de estas fuerzas da origen a la ecuación de Young (3.1).

$$\gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (3.1)$$

Cuando se da una completa humectación, la gota de líquido se extenderá sobre la superficie y el ángulo de contacto estará cercano a 0° , por otro lado si la humectación es parcial el ángulo de contacto resultante caerá en el rango de $0-180^\circ$.

El vidrio y los metales son ejemplos de superficies con alta energía frente al agua sobre las cuales la mayoría de los líquidos se extienden espontáneamente con un ángulo cercano a cero.

En contraste los materiales plásticos típicamente poseen superficies de baja energía, de tal manera que las gotas de líquido colocadas sobre estas superficies permanecen en forma de gotas con ángulos de contacto definidos, cuya magnitud varía tanto como la energía superficial del sustrato sea menor que la tensión superficial de líquido (Tantect Inc., 1994).

De acuerdo con Cassidy y colaboradores, la inclusión del grupo 6F disminuirá la energía superficial del polímero, es por ello que esperamos que las películas poliméricas posean grandes ángulos de contacto es decir que sean poco humectables.

3.5. Absorción de agua

El agua posee marcados efectos en el comportamiento físico de algunos plásticos. Puede causar hinchamiento, disolver y arrastrar ciertos aditivos, actuar como plastificante o causar la hidrólisis de ciertas especies químicas. Entre los métodos disponibles para determinar el agua en los sistemas poliméricos están: los métodos gravimétricos, de separación y

térmicos, mediciones espectrométricas, eléctricas y físicas, así como reacciones químicas (Mitchell, 1976).

A pesar de su simplicidad el método gravimétrico tiene el inconveniente de que los componentes solubles, inicialmente presentes en la película seca o los generados in situ sufran de inestabilidad hidrolítica y puedan ser lavados fácilmente durante el tiempo de inmersión.

Dado que la inclusión del grupo 6F en la cadena polimérica disminuye la absorción de agua, esperamos corroborar este hecho con los polimeros fluorados que vamos a sintetizar.

Por ejemplo tenemos el poliéster Bis A/6FDAC (Fig. 3.5) que tiene 0.32% de absorción de agua después de 8 horas de inmersión a 22°C

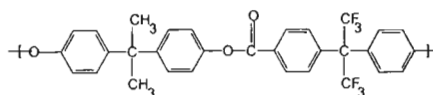


Fig 3.5 Bis A/6FDAC

3.6. Viscosimetría

Las medidas de viscosidad juegan un papel muy importante en química macromolecular, desde que en 1926, Staudinger mostró su utilidad en la caracterización de polímeros. De hecho entre las propiedades que diferencian a los compuestos macromoleculares de las otras moléculas orgánicas, una de las más notables es el aumento considerable de la viscosidad de sus soluciones con respecto al disolvente puro aún a concentraciones muy bajas. Por otra parte se observa experimentalmente que este aumento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal o ramificada y de sus interacciones con el disolvente.

Considerando un sistema polidisperso en un disolvente puro. Las partículas poliméricas son grandes en relación a las moléculas de disolvente, de manera que se puede considerar este último como un medio continuo, pero también suficientemente pequeñas para que el flujo del disolvente alrededor de ellas sea todavía laminar. La presencia del polímero perturba el flujo de disolvente puro. De hecho ellas constituyen nuevas fronteras sólidas a lo largo de las cuales el disolvente tiene que moverse, lo que significa un trabajo suplementario de las fuerzas de fricción y correlativamente un aumento de la energía disipada en el medio. Este aumento de trabajo depende evidentemente de la naturaleza del líquido y se traduce, desde

el punto de vista macroscópico, por una viscosidad de la solución superior a la del disolvente puro (Uribe, 1980).

Con la técnica de viscosimetría es posible medir la viscosidad intrínseca y determinar el peso molecular del polímero.

En la práctica las medidas de viscosidad se realizan en disoluciones relativamente concentradas (del orden de 1g/100ml) y es necesario trabajar a diversas concentraciones y extrapolar los resultados a concentración nula. Se emplean las siguientes magnitudes: fórmulas (3.2), (3.3), y (3.4).

$$\text{Viscosidad específica: } \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3.2)$$

$$\text{Viscosidad reducida: } \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (3.3)$$

$$\text{Viscosidad intrínseca: } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (3.4)$$

Donde:

t_0 tiempo en que tarda en pasar el disolvente por el viscosímetro

t es el tiempo en que tarda la solución polimérica en pasar por el viscosímetro

c es la concentración de la solución polimérica

η es la viscosidad del disolvente

η_0 es la viscosidad de la solución polimérica a la concentración c .

Se podrían lograr considerables ahorros de tiempo y esfuerzo si la determinación de la viscosidad relativa $\eta_{rel} = \eta / \eta_0$ se pudiera llevar a cabo a una sola concentración para estimar $[\eta]$. Varios investigadores han propuesto tales métodos, entre ellos: Solomon-Ciuta, Solomon-Gotesman, Deb-Chatterjee, Palit-Kar, Varma-Sengupta, Narr y col. (Varma y Sangupta, 1971). Las técnicas presentadas por Solomon y colaboradores parecen ser más adecuadas a concentraciones bajas en sistemas particulares polímero-solvente, siempre y cuando la constante de Huggins no sea mayor de 0.333. Elliot y colaboradores han probado que la ecuación de Martín proporciona buenos estimados de $[\eta]$, cuando se asume una

pendiente constante para un sistema polímero-solvente dado. Varios de los métodos de un solo punto parecen ser adecuados para combinaciones de soluto solvente particulares, sin embargo ningún método ha demostrado ser de aplicación general. Es necesaria una validación previa para sistemas polímero-solvente no conocidas (Rudín y Wagner, 1975).

La viscosidad inherente para el polímero derivado del Bisfenol A y ácido terftalico es de 0.26 dL/g. (Bis A/TER) (fig. 3.6)Hsiao y Chiang, 2004)

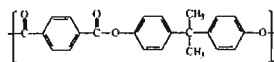


Fig. 3.6 Bis A/TER

Para el polímero derivado del Bisfenol AF y del acido teftalico es de 0.35 dL/g. (Bis AF/TER). (fig. 3.7)(Hsiao y Chiang, 2004)

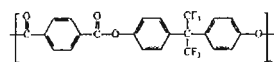


Fig. 3.7 Bis AF/TER

Y el poliéster Bis A/6FDAC(fig. 3.8) tiene un valor de viscosidad inherente de 1.39 dL/g .

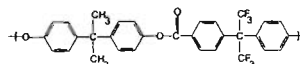


Fig. 3.8 Bis A/6FDAC

Como podemos ver la variación de la viscosidad entre polímeros con la misma unidad repetitiva Bis A y diferente diácido, es muy grande, por lo que solo nos resta esperar que los polímeros a sintetizar estén dentro de este rango de viscosidades.

3.7. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel utiliza el principio de exclusión por tamaño, se emplea para la determinación de los pesos moleculares promedio de los polímeros así como su distribución. Las teorías modernas de GPC indican que el volumen hidrodinámico de la molécula gobierna la separación no el peso molecular. GPC es una técnica cromatográfica que emplea geles no iónicos, altamente porosos para la separación de polímeros polidispersos en solución.

El concepto general es que las moléculas de mayor tamaño no pueden penetrar en los poros del gel entrecruzado, por lo que se eluyen primero (su volumen de retención es pequeño), mientras que las moléculas mas pequeñas del soluto son retenidas dentro de los intersticios del gel, por lo que requerirán más tiempo para eluir (su volumen de retención es más grande).

Se define el coeficiente de partición como:

$$k = \frac{v_i}{v} \quad (3.5)$$

Donde:

k es el coeficiente de partición

v_i , es el volumen de poro accesible al i -ésimo componente de un tamaño molecular específico.

v es el volumen de la fase estacionaria (el volumen de todos los poros accesibles a la permeación)

El valor de k depende del tamaño molecular y varía de cero (el tamaño de la molécula es más grande que el del poro más grande), a la unidad (el tamaño de la molécula es menor que el menor tamaño de poro).

Los empaques de columna más comúnmente empleados para polímeros sintéticos son camas de poliestireno entrecruzado e hinchado (Stevens, 1975).

3.8. Resonancia Magnética Nuclear RMN

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la siguiente figura 3.9:

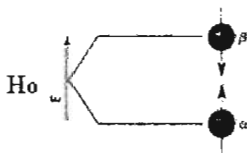


Fig. 3.9 Campo magnético y espines nucleares

Los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (**rf**) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. La ecuación (3.6) muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético H_0 (medida en Teslas, T).

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (3.6)$$

Donde γ es el radio giro magnético, h es la constante de Plank y ν es la frecuencia. El valor del radio giro magnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del ^1H es de $2.675 \times 10^3 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Si el espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así por ejemplo, un campo magnético de 14.092 T requiere una frecuencia de trabajo de 600 MHz.

Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200,300, 400, 500 y 600 MHz.

La aplicación más importante de la aplicación de la espectroscopia de RMN a los polímeros se da en el estudio de las configuraciones de cadena y microestructura. El reciente aumento de la utilidad de la RMN ha sido posible por el desarrollo de técnicas para observación de los llamados espectros de líneas estrechas o espectros de alta resolución, en contraste con los espectros de líneas anchas obtenidos hasta hace pocos años. En el trabajo con líneas anchas, la espectroscopia de RMN proporciona un método útil para estudiar los movimientos moleculares en polímeros sólidos, que iguala la utilidad de los más antiguos métodos de ensayos mecánicos dinámicos y estudios dieléctricos. La RMN tiene la ventaja de que permite el estudio del movimiento y posiciones de los protones, que no son fácilmente detectados por la mayoría de los restantes métodos. (Billmeyer, 1978)

3.9. Resistencia mecánica

Los materiales poliméricos presentan un comportamiento mecánico enteramente dominado por su carácter viscoelástico. Los sólidos viscoelásticos presentan características de líquido y sólido, con fuertes desviaciones del comportamiento Hookiano o Newtoniano. El análisis del comportamiento mecánico y dinámico de los polímeros permite una aproximación muy detallada a la caracterización de estos materiales, en campos tan diversos como la determinación de su estructura, configuraciones moleculares, transiciones térmicas, textura cristalina, superestructura en polímeros orientados y sin orientar, caracterización de copolímeros, cambios estructurales por tratamientos térmicos, mecánicos y por reacciones de vulcanización, entrecruzado y curado, resistencia al impacto, etc.

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen, fundamentalmente, de su composición y estructura. Así mismo existen otros factores que influyen en las mismas y son principalmente, el tiempo (velocidad de aplicación de los esfuerzos), la temperatura y humedad. (Santolino, 1985)

Una de las experiencias que suministran más información con cualquier tipo de material es la determinación de la curva esfuerzo deformación en tensión. El sistema de medida más comúnmente empleado para obtener los diagramas de esfuerzo-deformación es aquel que se consigue mediante un ensayo de tracción, esto es, deformando una probeta y registrando dicha deformación frente al esfuerzo aplicado. Ver fig. 3.10

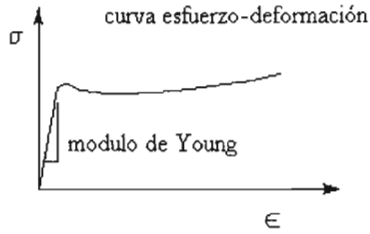


Fig. 3.10 Gráfica esfuerzo-deformación

Donde

σ es el esfuerzo de tracción y se define como la fuerza de tracción F soportada por la probeta en cualquier momento del ensayo, divididas por la sección transversal original de la misma A , esto es $\sigma = F/A$

ϵ es la deformación
$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3.7)$$

l es la longitud a un esfuerzo de tracción que sufre la probeta y l_0 la longitud inicial de la misma.

De acuerdo con la ley de Hooke para un sólido elástico ideal, los esfuerzos son proporcionales a las deformaciones, pero dado el carácter viscoelástico de los polímeros su comportamiento no cumple con dicha ley, obteniendo diagramas esfuerzo deformación de formas muy variadas según se ensaya.

Las distintas formas de las curvas para un gran espectro de materiales plásticos se muestran en la fig. 3.11 en la que a) corresponde a un material blando y frágil, b) a un material duro y frágil, c) a un material duro y fuerte, d) a un material blando y tenaz, y e) a un material duro y tenaz. (Santolino, 1985)

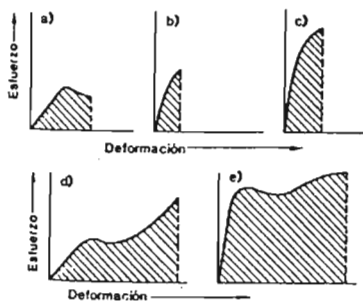


Fig. 3.11 Curvas esfuerzo-deformación típicas

En la forma de estas curvas no solo es responsable el tipo de material, sino que también influyen las condiciones de tiempo, temperatura en que se realiza la experimentación.

En un material Hookiano, la relación σ/ϵ es denominado modulo de young. Si un material plástico presenta una relación esfuerzo deformación inicialmente lineal, se puede aprovechar dicha zona para calcularlo. El modulo de young es la zona donde el material se comporta como un sólido elástico, esto es que al retirar el esfuerzo la deformación cesa y el sólido regresa a su forma original. Los plásticos que son rígidos debajo de su temperatura de transición vítrea, también se comportan como Hookeanos dentro de ciertos rangos, ya que puede llegar el momento en que al aumentar el esfuerzo el material se rompa. (Uribe, 1980)

El área bajo la curva nos proporciona la dureza del material que es una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa.

Con esta técnica podremos determinar si las películas que formaremos tendrán buenas propiedades mecánicas

En la literatura encontramos valores de resistencia a la tensión de 6280 lb/in² para el polímero Bis A/6FDAC. Esperamos resistencias a la Tensión del mismo orden de magnitud.

3.10. Rayos-X

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

La dispersión de rayos-x a ángulos pequeños es útil en la determinación de periodicidades elevadas, que pueden surgir a partir de cristalitas laminares o a partir de espacios vacíos. (Billmeyer, 1978)

Los rayos X se producen corrientemente por bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo de vacío, y los rayos X salen al exterior a través de una ventana de berilio o mica en forma un rayo bien delimitado. La elección del anticátodo metálico y del voltaje aplicado determinan la longitud de onda o longitudes de onda de los rayos X producidos. Los rayos X difractados pueden detectarse por su acción sobre una película o placa fotográfica, o por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimente al registrador. El examen cualitativo de los diagramas de difracción y las medidas precisas de ángulos y distancias se obtienen de forma adecuada mediante un registro fotográfico, mientras que para medidas precisas de la intensidad del rayo difractado, se prefiere la técnica del conteo. (Billmeyer, 1978)

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en *cristalinos* y *amorfos*. En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento periódico y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas. En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas, fácilmente se enmarañan y a demás, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas *cristalitas*. Una sola macromolécula no cabrá en uno de esos cristalitas, así que se dobla sobre ella misma y a demás puede extenderse a lo largo de varios cristalitas. Se distinguen regiones de dos clases: las cristalinas, en la que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas *cristalitas*; y otras regiones amorfas, en la que las cadenas se enmarañan en un completo desorden. La proporción o porcentaje de zonas cristalinas puede ser muy alta, como en el polietileno, en el nylon y en la celulosa. En esos casos puede considerarse que el material contiene una sola fase, que es cristalina, aunque con muchos defectos. En otros polímeros, como el PVC, el grado de cristalinidad es mucho menor y es más razonable considerarlo como sistemas de dos fases, una ordenada, cristalina, embebida en una matriz amorfa. Finalmente hay otros polímeros totalmente amorfos, como es el caso del poliestireno

atáctico. El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura *regular* y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar, depende de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas como en el caso del polietileno, de donde se distinguen las llamadas *lamelas* formada por cadenas dobladas muchas veces sobre sí mismas. En estos casos, si la solución contiene menos de 0,1 % de polímero, la posibilidad de que una misma cadena quede incorporada a varios cristales se reduce o se elimina. La cristalización a partir del polímero fundido conduce a la situación descrita anteriormente, en la que se tendrán dos fases: cristalina y amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como *moléculas conectoras*. También es frecuente que los cristalitas mismos se agrupen radicalmente a partir de un punto de *nucleación* y crezcan en él en forma radical, formando *esferulitos*. Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad. Los cristalitas también pueden agruparse de otras maneras, generando *fibrillas*; la formación de fibrillas en lugar de *esferulitos*, dependerá de factores tales como la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la velocidad del enfriamiento y en muchos casos del tipo de esfuerzo del cual se somete al material durante el procesamiento.

Con el empleo de esta técnica esperamos determinar si los polímeros obtenidos son amorfos o cristalinos y en su caso medir su grado de cristalinidad. Esto lo podremos determinar con el patrón de difracción que presenten cada uno de los polímeros en estudio.

En el caso del polímero Bis A/ TER (fig. 3.12), se presentan dos señales de difracción grandes en su patrón de difracción indicando que se trata de un polímero semicristalino.

En un polímero amorfo el patrón de difracción es uniforme.

Dado que los anillos bencénicos confieren rigidez a las cadenas poliméricas evitando

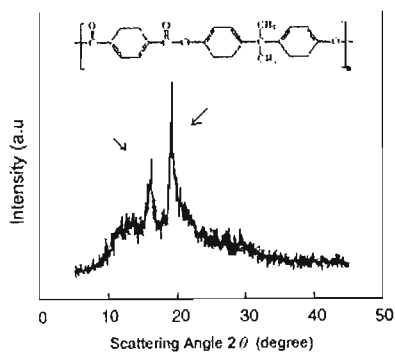


Fig. 3.12 Patrón de difracción del poli Bis A/TER

que se doblen sobre ellas para poder empaquetarse ya que la inclusión de los átomos de fluor F, que son sustituyentes laterales muy grandes que impedirían el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, se esperaría que los polímeros a sintetizar posean estructura amorfa.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. Desarrollo Experimental

4.1. Equipo y reactivos

4.1.1. Equipo

Equipo empleado para efectuar la reacción de policondensación. (Ver figura 4.2)

- Agitador eléctrico marca TLine Laboratory Stirrer, Modelo 102 (500-7500 rpm)
- Matraz de tres bocas Pirex de 100mL
- Pinzas y soporte
- Elevador mecánico

Determinación de peso molecular:

Cromatógrafo de permeación en gel (GPC):

- Bomba terciaria Varian, modelo 9002.
- Detector de índice de refracción Varian, modelo RI-4.
- Integrador Varian, modelo 4400.
- Columna MicroPak de acero inoxidable Varian MGHPOO2b, 7.5 mm d.i x 300 mm.
- Jeringa Hamilton de 500 μ L.
- Membranas de filtración de 0.45 μ m Cole-Palmer.
- Cloroformo grado HPLC (Burdick & Jackson, Muskegon, MI, EEUUA)

Determinación de punto de fusión:

- Equipo para la determinación de puntos de fusión Melt-Temp II, Laboratory Devices, USA.
- Tubos capilares

Infrarrojo:

- Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR, Modelo Paragon 500 Perkin-Elmer.
- Dispositivo ATR

Viscosimetría:

- Viscosímetro de Ubbelohde
- Termocirculador equipado con termómetro, marca Beckman
- Cloroformo grado reactivo
- Cronómetro

Análisis Termogravimétrico:

- Analizador termogravimétrico modelo Q50, TA Instruments
- Software Thermal Advantage

Calorimetría Diferencial de Barrido:

- Equipo de calorimetría diferencial de barrido modelo 2010, con sistema de enfriamiento por nitrógeno, TA Instruments
- Charolas de aluminio herméticas
- Software Thermal Advantage

Ángulo de contacto

- Medidor de ángulo de contacto modelo Cam-Micro, Tanteo Inc.

Absorción de agua

- Vasos de precipitado
- Balanza

Prueba mecánica

- Máquina universal MTS Sintech I/S. Celda de carga de 100N.

Resonancia Magnética Nuclear

- Equipo de Resonancia Magnética nuclear Varian Unity Inova 300MHz.
- Tubos de resonancia de 5mm de diámetro
- Cloroformo deuterado

4.1.2. Reactivos

- Cloruro de tionilo (SOCl_2), peso molecular 118.97 g/gmol, punto de fusión -105°C , punto de ebullición 79°C , densidad 1.631, 97% pureza, Fluka.
- Hidróxido de sodio (NaOH), peso molecular 40 g/gmol, punto de fusión 318°C , punto de ebullición 1390°C , alta solubilidad en agua, sólido blanco incoloro, 98% de pureza, pellets, Merk.
- BTAC, Cloruro de benciltrietilamonio, ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NCl}$), peso molecular 227.77 g/gmol, solubilidad en agua 0.1 g/mL, punto de fusión $190\text{-}192^\circ\text{C}$, pureza 98%. Aldrich Chemical Company, Inc.
- Bisulfito de sodio, (NaHSO_3), peso molecular 104.07 g/gmol, gránulos blancos con ligero olor a azufre, muy soluble en agua, insoluble en alcohol, punto de fusión 150°C , densidad 1.48, grado reactivo, Merc.
- Dimetil formamida DMF, ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), peso molecular 73.09 g/gmol, apariencia clara, punto de ebullición $152\text{-}154^\circ\text{C}$, punto de fusión: -61 a 153°C densidad 0.942-0.946, pureza 99%.

Bisfenoles:

- Bisfenol A, [2,2'-bis (hidroxifenil) propano] ó [4,4'-Isopropilidendifenol]; ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$), peso fórmula 228.29 g/gmol, hojuelas color blanco, punto de fusión $152\text{-}158^\circ\text{C}$, punto de ebullición 220°C (4mmHg), 97% de pureza, Central Glass Japan.
- Bisfenol O, [4,4'-dihidroxidifenil eter ó 4,4'-oxidifenol]; ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$), peso molecular 202.20 g/gmol, punto de fusión $163\text{-}168^\circ\text{C}$, polvo blanquecino, 98% de pureza, Central Glass Japan.
- Bisfenol AF, [4,4'-(hexafluoroisopropiliden) difenol], ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_2$), peso molecular 336 g/gmol, punto de fusión 163°C , polvo blanco inodoro, solubilidad menos de 2% en peso a 100°C , 98% de pureza, Central Glass Japan.

Diácidos carboxílicos:

- DPA, ácido [(1,1'-bifenil)-2,2'-dicarboxílico]; (2-(HO_2C) C_6H_4 C_6H_4 -2- CO_2H)), peso molecular 242.23 g/gmol, punto de fusión $227\text{-}229^\circ\text{C}$, polvo cristalino de color blanco, 98%, Aldrich Chemical Company, Inc.

- ODA, ácido [4,4'-oxi-bis benzoico]; $O(C_6H_4CO_2H)_2$, peso molecular 258 g/gmol, polvo ligero de color amarillo, punto de fusión 330°C, 99%, Aldrich Chemical Company, Inc.
- 6FDA, ácido[4,4'-hexafluoroisopropiliden dibenzoico]

4.1.3. Disolventes

- Metanol (CH_3OH), peso molecular 32.04 g/gmol, densidad 0.791, punto de fusión - 98°C, punto de ebullición 64.7°C, grado reactivo, J.T Baker
- Cloroformo ($CHCl_3$), peso molecular 119.37g/gmol, densidad 1.5, punto de fusión - 63°C, punto de ebullición 61°C, grado reactivo, J.T Baker

4.2. Metodología

4.2.1. Obtención de los monómeros

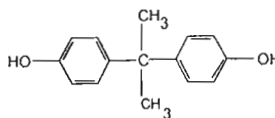
4.2.1.1 Monómero Bisfenol

Los bisfenoles empleados en esta síntesis fueron purificados vía sublimación con la finalidad de eliminar impurezas. Como se indica en la literatura (Tullos y col., 1991).

Bisfenol A [4,4'-isopropiliden difenol]

Punto de fusión: 158 °C

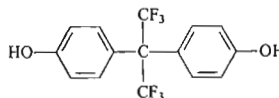
Peso molecular: 228.29.



Bisfenol AF [4,4'-(hexafluoroisopropiliden) difenol]

Punto de fusión: 163 °C

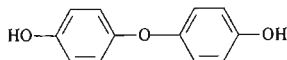
Peso molecular: 336



Bisfenol O [4,4'-dihidroxidifenil eter] ó [4,4'-oxidifenol]

Punto de fusión: 163-168°C

Peso molecular: 202.3



4.2.1.2. Monómero Cloruro de diácido

Para la preparación de los cloruros de diácido, se procedió de la siguiente manera: se colocaron 10g del diácido carboxílico en un matraz de bola equipado a reflujo, al cual se agregaron 60 mL de cloruro de tionilo, unas gotas de dimetilformamida (catalizador), a reflujo durante dos horas a 55 °C hasta que la reacción se cambió a color blanco transparente. Posteriormente se eliminó el exceso de cloruro de tionilo mediante una destilación a presión reducida (ver esquema de reacción 1) (Tullos y col., 1991).

Para purificar el cloruro de diácido obtenido se disolvió en hexano caliente, se dejó enfriar durante un par de horas hasta obtener cristales, se filtró al vacío, se seco y se repite esta operación un par de veces más hasta obtener cristales con un alto grado de pureza.

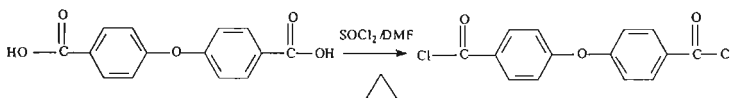


Fig. 4.1 Esquema de reacción 1. Preparación del diácido

4.2.2. Polimerización del poliéster

En un matraz de 100 ml de 3 bocas, equipado con agitación mecánica (Fig. 4.2.) se agregaron 4.4 mmol de bisfenol, 8.8 mL de NaOH 1M (100% de exceso) (Morgan, 1970), y 10 mL de H₂O, se agitaron hasta disolver completamente al bisfenol. En forma paralela se colocaron 4.4 mmol del diácido, 0.2 g de cloruro de benciltrietilamonio, 0.02 g de bisulfito de sodio en un vaso de precipitados, estos se disolvieron en 10mL de cloroformo. Esta mezcla se adicionó rápidamente al matraz y se agitó vigorosamente durante 4 horas. La reacción fue inmediata, se obtuvo el polímero, el cual se precipitó en metanol, se redisolvió

en cloroformo y se volvió a precipitar en metanol, al cabo de lo cual se obtuvieron fibras blancas, las cuales fueron filtradas al vacío y puestas a secar.

Se presenta en el esquema 2, el procedimiento general para la síntesis de los poliésteres:

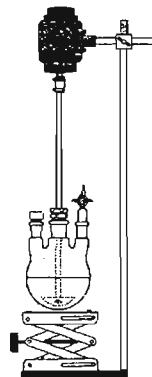


Fig. 4.2. Esquema del reactor

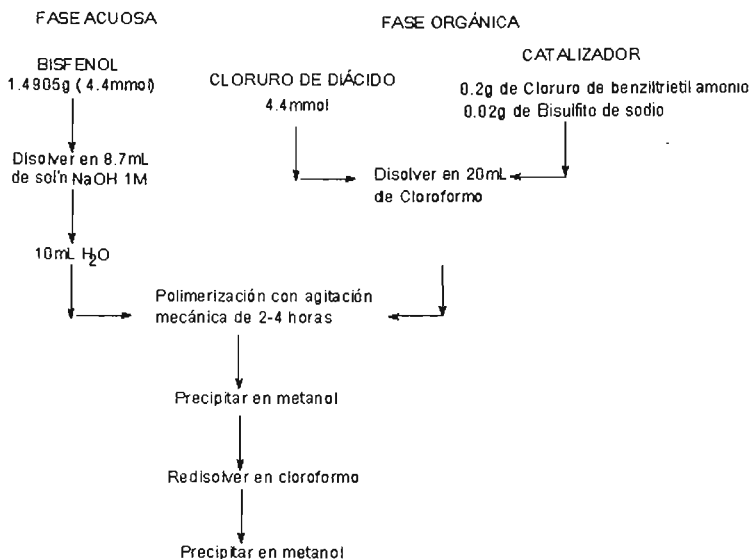


Fig. 4.3 Esquema 2. Polimerización

4.2.3 Mecanismo de reacción del poliéster

La tecnología de la catálisis por transferencia de fase (CTF) fue desarrollada originalmente a mediados de los años 60's para mejorar las reacciones catalizadas por sales de amonio

cuaternarias en las que las reacciones están en dos fases. Actualmente la catálisis por transferencia de fase es considerada como una de las herramientas más efectivas para la síntesis orgánica a partir de dos o más soluciones inmiscibles. La tecnología PTC incluye un reactivo soluble en compuestos orgánicos y un reactante aniónico generalmente un nucleófilo, soluble en agua. El reactivo soluble en compuestos orgánicos y el anión soluble en agua se juntan con el catalizador, el cual transporta el anión hacia dentro de la fase orgánica donde la reacción se lleva a cabo con el reactivo orgánico. Las sales de amonio cuaternario y de fosfonio son las únicas capaces de disolverse tanto en líquidos orgánicos como en agua por lo que son los catalizadores preferidos para las aplicaciones de transferencia de fase (Wang y col., 2005).

El fenol que es insoluble en la fase acuosa se hace reaccionar con hidróxido de sodio para formar el fenolato de sodio, soluble en agua. Cuando el catalizador originalmente colocado en la fase orgánica (no se agrega a la fase acuosa debido a que precipitaría el compuesto fenolico) pasa a la fase acuosa, forma un par iónico con el fenolato. Debido a la lipofilidad de la sal de amonio, el par iónico pasa a la fase orgánica donde la reacción se lleva a cabo muy cerca de la interfase por medio de una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 en la que el fenolato reacciona con el ácido dicarboxílico, figura 4.4.

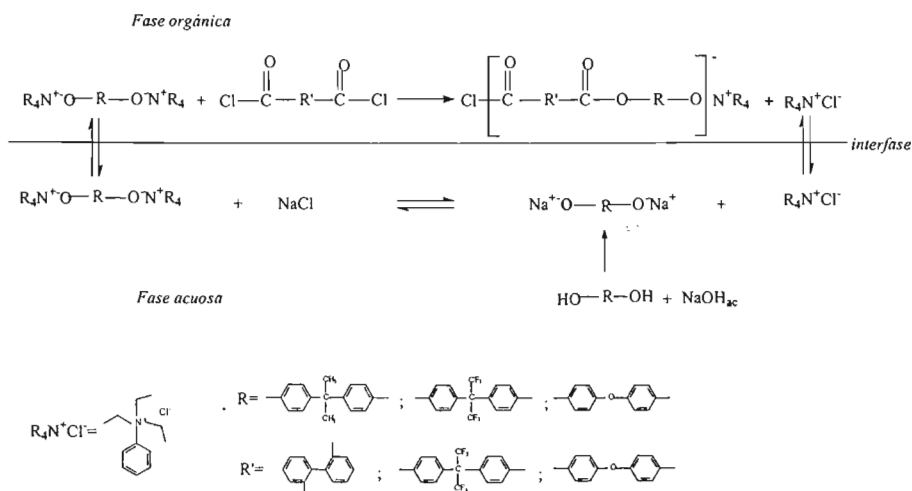
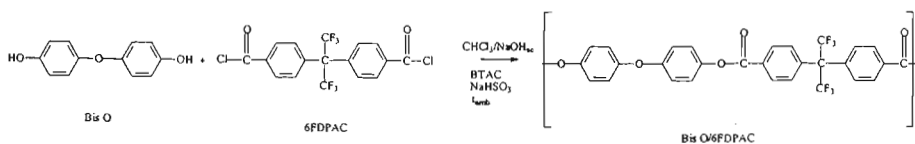
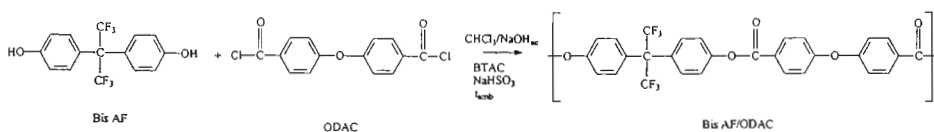
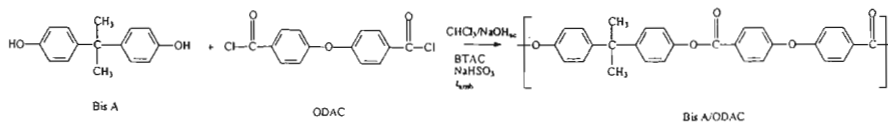
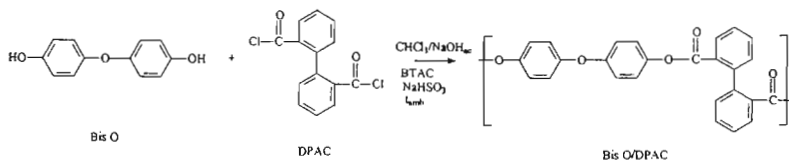
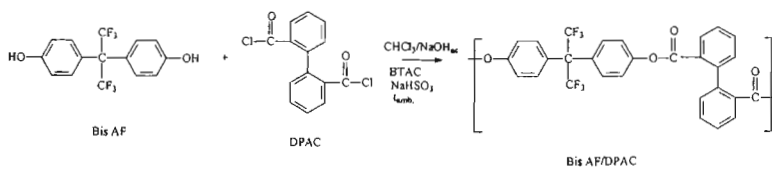
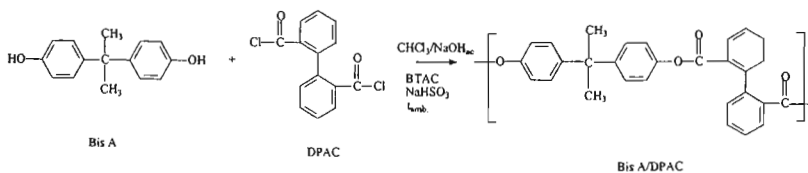


Fig. 4.4 Mecanismo de reacción

4.2.4. Polímeros a sintetizar:



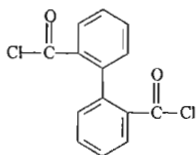
RESULTADOS

5. Resultados

Los monómeros Bis A, Bis O, y Bis AF se emplearon sin más tratamiento que la purificación.

5.1 Cloruros de diácido

Los monómeros DPAC, ODAC, y 6FDAC se obtuvieron a partir de los correspondientes ácidos: ácido difénico (DPA), oxidíácido(ODA) y del hexafluoridíácido (6FDA) y con cloruro de tionilo vía una reacción de sustitución nucleofílica S_N2 , empleando dimetil formamida DMF como catalizador y cloroformo como disolvente, a reflujo a una temperatura de 55 °C por 2 horas. Presentan las siguientes características:



Cloruro del ácido [(1,1'-bifenil)-2,2'-dicarboxílico] (DPAC)

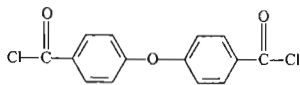
Punto de fusión: 103 °C

IR: desaparece la banda a 3000 cm^{-1} (OH), y se ve a 1777 cm^{-1} (C=O) del grupo carboxílico

Solubilidad: tricloroetano /cloroformo

Purificación: hexano

Rendimiento: 85%



Cloruro del ácido [4,4'-oxi-bis benzoico] (ODAC)

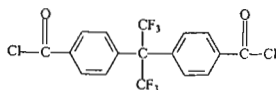
Punto de fusión: 94 °C

IR: 1758 cm^{-1} (C=O) del grupo carboxílico

Solubilidad: tricloroetano, cloroformo

Purificación: 70% hexano-30% tolueno

Rendimiento: 80%



Cloruro del ácido [4,4'-hexafluoroisopropiliden dibenzoico] (6FDAC)

Punto de fusión: 102°C

IR 1780 cm^{-1} (C=O) del grupo carboxílico

Solubilidad: tricloroetano, cloroformo

Purificación: hexano

Rendimiento: 96%

Los puntos de fusión de los cloruros de diácidos se determinaron en tubos capilares abiertos, en un equipo Melt-Temp II, Laboratory Devices, USA.

5.2 Caracterización de los polímeros

Los polímeros se caracterizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA), viscosimetría, Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), ángulo de contacto, absorción de agua, Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) , y Resistencia mecánica a la tensión.

5.2.1. Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo fueron tomados en un espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal, equipado con un cristal de selenuro de zinc como elemento de reflexión, con un ángulo de incidencia de 45°. Cada película de polímero fue colocada sobre el cristal de ZnSe cuidando un buen contacto entre el cristal y la película de polímero. Los espectros se registraron después de 16 scans y una resolución de 4cm⁻¹. Se muestra un resumen de las señales en la tabla 5.1. Ver en el anexo 1, los espectros completos.

Tabla 5.1 Absorción en la región de IR del grupo C=O (cm⁻¹)

Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
1728	1729	1737	1735	1737	1726

En todos los espectros de IR de los poliésteres es posible observar la desaparición de la banda 3300cm⁻¹(OH) del grupo alcohol y se observa una nueva banda a que varía de 1660 a 1730 cm⁻¹ que indica la presencia del grupo (C=O), característico del grupo éster.

5.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis térmico se llevó a cabo en un Calorímetro Diferencial de Barrido, marca TA Instruments, en flujo de N₂ a 60 mL/min. Las muestras fueron calentadas de temperatura ambiente hasta 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10° C/min, posteriormente se enfriaron a la misma velocidad y nuevamente se calentaron a las mismas condiciones. El punto medio del cambio en la capacidad calorífica fue considerado como la temperatura de transición vítrea T_g. Se reporta la T_g del segundo calentamiento. Ver anexo 2

Los polímeros que contienen al grupo hexafluoro (6F) Bis O/6FDPAC (215.1°C) y Bis AF/ODAC (210.1°C)) en su cadena polimérica son los que presentan las más altas T_g's, como se aprecia en la figura 5.1. Esto se explica por la inclusión del elemento fluor como grupo (6F) en la cadena polimérica, ya que induce los siguientes efectos: incrementa el volumen libre, reduce la cristalinidad, incrementa la solubilidad, la estabilidad térmica y oxidativa, incrementa la transparencia óptica, incrementa la resistencia a la flama y a la radiación UV, por otro lado reduce la cristalinidad, constante dieléctrica, absorción de agua y la energía superficial (Cassidy y Fitch, 1997)

Todos los polímeros mostraron ser amorfos según se observa en los termogramas ya que no existen endotérmicas que indiquen la absorción de energía para la cristalización del polímero.

El estado amorfo de los polímeros se corrobora en los halos de dispersión de los espectrogramas de rayos X, presentados en el Anexo 5 donde se puede apreciar claramente que ninguno de los polímeros presenta cristalinidad.

Podemos observar claramente que la inclusión del grupo flúor (6F) como sustituyente lateral en la cadena polimérica aumenta la T_g ya que aumenta la rigidez de la misma, como se puede apreciar en la figura 5.2.1 donde se comparan dos polímeros similares el Bis O/6FDAC (215.8°C) y el Bis O/DPAC (147.6°C), en donde se puede apreciar una diferencia de temperatura entre ambos de 68°C. La misma explicación aplica a los polímeros Bis A/ODAC (169.8°C) y Bis AF/ODAC (210.1°C) figura 5.2.5. cuya diferencia de temperaturas es de 40°C. Es necesario mencionar que el incremento de la T_g, por grupo

flor 6F es notorio cuando se sustituye en el diol, pero pareciera ser, que la inclusión de tal grupo en el cloruro de diácido, tendría mayor efecto como se ve en la figura 5.2.1. donde la diferencia de temperaturas es mayor.

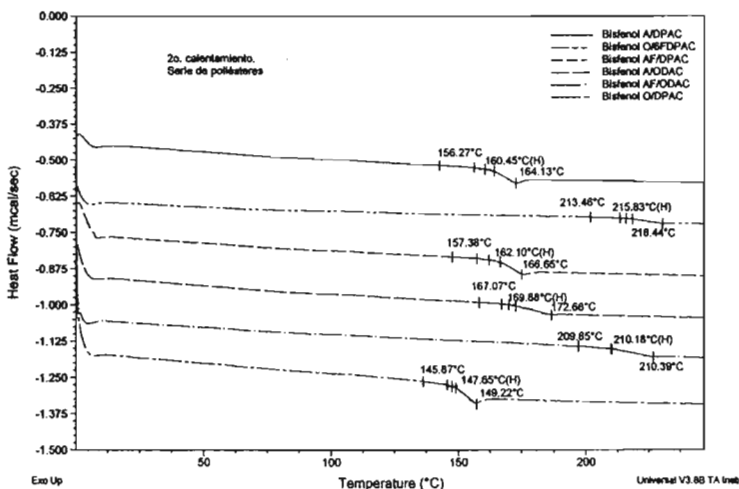


Fig.5.1 Termogramas de los polímeros sintetizados.

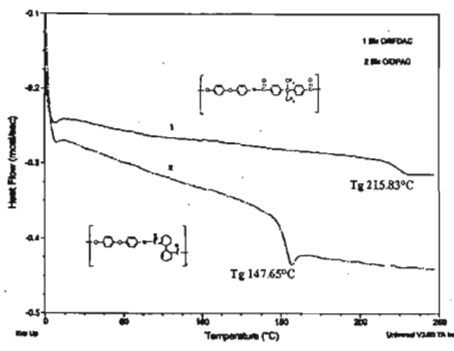


Fig. 5.2.1

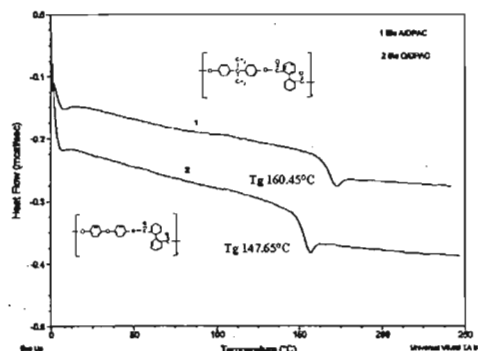


Fig. 5.2.2

En la figura 5.2.2 la Tg del Bis O/DPAc (147.6°C) es menor que la Tg del Bis A/DPAc (160.4°C), debido a que la inclusión del heteroátomo O₂ en la cadena polimérica incrementa su flexibilidad ya que el O₂ no tiene sustituyentes que obstaculicen el giro de los segmentos

que le siguen. Esto es, permite que las cadenas poliméricas se sigan moviendo a temperaturas más bajas, disminuyendo así la temperatura de transición vítrea T_g .

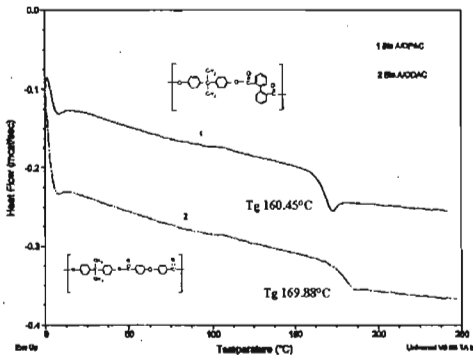


Fig. 5.2.3

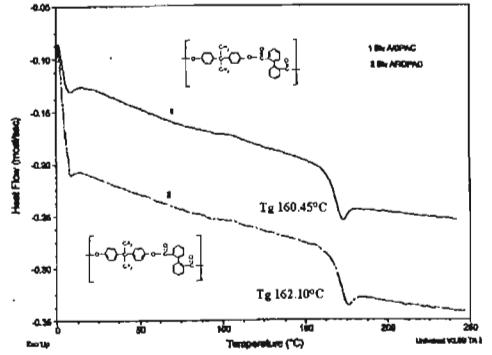


Fig. 5.2.4

Al comparar los polímeros Bis A/DPAC (160.4°C) y Bis A/ODAC (169.8°C) de la figura 5.2.3, el polímero Bis A/DPAC posee una menor T_g debido a que el anillo bencénico del diácido está sustituido en la posición orto, lo que dificulta la aproximación entre las cadenas y un arreglo más ordenado, esto disminuye las fuerzas de atracción y cohesión por lo que las cadenas poliméricas pueden ser más fácilmente separadas por el calor, el polímero se reblandece a menores temperaturas, posee menor rigidez y por lo tanto menor T_g .

Con respecto a los polímeros Bis A/DPAC (160.4°C) y Bis AF/DPAC (162.1°C), fig. 5.2.4, estos poseen prácticamente la misma T_g y estructura, la diferencia es de solo 2°C respecto al polímero que lleva al grupo 6F, que al parecer no ha tenido ningún efecto en el incremento de la rigidez de la cadena y por lo tanto de la T_g .

En los polímeros Bis AF/DPAC (162.1°C) y Bis AF/ODAC (210.1°C) de la figura 5.2.6, se observa un fenómeno similar al de los polímeros Bis A/DPAC y Bis A/ODAC figura 5.2.3 en los que la diferencia de temperaturas es debido a la sustitución en la posición orto del anillo bencénico del diácido.

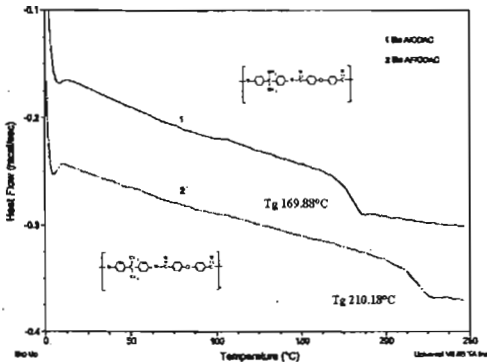


Fig. 5.2.5

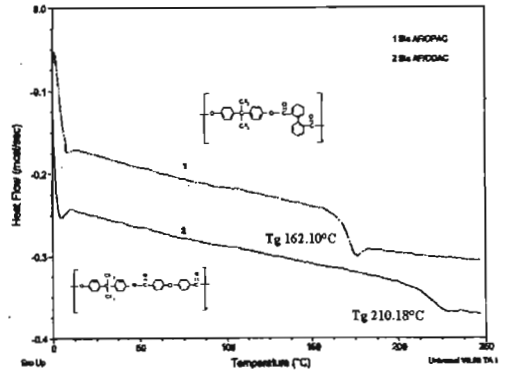


Fig. 5.2.6

5.2.3. Analisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico fue usado para examinar la estabilidad térmica de los poliésteres. Se llevó a cabo en un equipo TA Instruments modelo Q50 en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min., a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min., corridas desde temperatura ambiente hasta 800°C. La pérdida de peso de la muestra fue medida como una función de la temperatura. Las lecturas se tomaron cuando el polímero pierde el 10% de su peso.

Todos los poliésteres exhiben una razonable estabilidad térmica ya que empiezan a perder peso a partir de 430°C en promedio. Ver anexo 3.

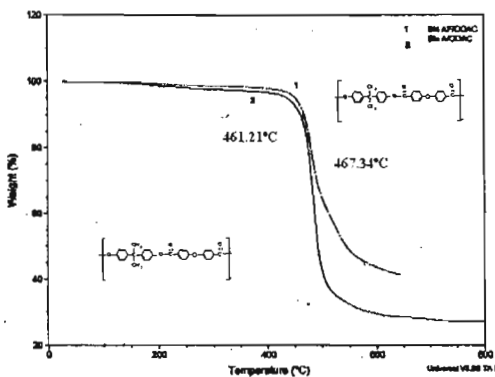


Fig. 5.2.7

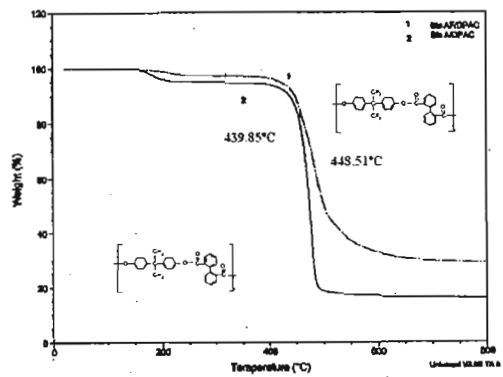


Fig. 5.2.8

La estabilidad térmica que le confiere el grupo 6F no se observó claramente en los polímeros homólogos Bis AF/ODAC (467.21°C) y Bis A/ODAC (461.21°C) figura 5.2.7 y Bis AF/DPAC (448.51°C) y Bis A/DPAC (439.85°C) figura 5.2.8, en ambos casos el grupo hexafluoro 6F incrementó la resistencia térmica en 6°C y 8°C respectivamente, lo cual no es significativo.

Por otro lado podemos observar que el monómero oxidácido (ODAC) en los pares Bis AF/ODAC (467.21°C) y Bis AF/DPAC (448.51°C) figura 5.2.9 y Bis A/ODAC (461.21°C) y Bis A/DPAC (439.85°C) figura 5.2.10, incrementa la estabilidad térmica de los polímeros en algunas decenas de grados centígrados

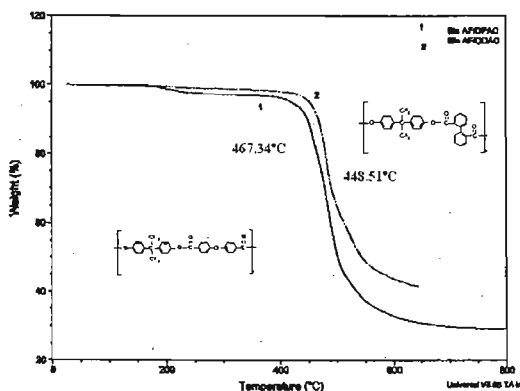


Fig. 5.2.9

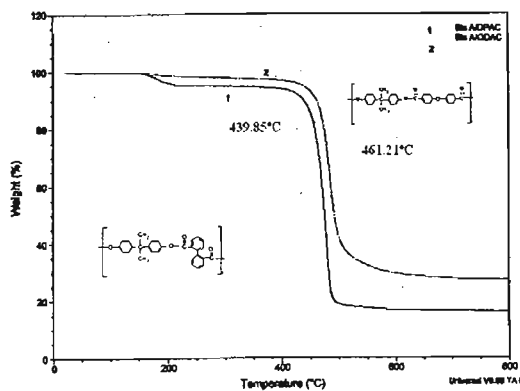


Fig. 5.2.10

5.2.4. Viscosimetría

Para la determinación de la viscosidad intrínseca se preparó una disolución de cada uno de los polímeros a una concentración de 0.1 g/dL. Se empleó un viscosímetro de Ubbelohde a temperatura controlada con un termocirculador marca Beckman a una temperatura de 25°C. Se tomaron los tiempos (en segundos) en que tarda en pasar tanto el solvente como la disolución del polímero entre las marcas que posee el viscosímetro.

La determinación se llevó a cabo por el método de un solo punto, con la fórmula que se muestra en la ecuación (5.1)

$$\eta = \frac{Ln(t) / Ln(t_0)}{m / v} \quad (5.1)$$

donde:

η es la viscosidad intrínseca en dL/g.

$\ln(t)$ es el logaritmo del tiempo en que tarda en pasar la solución polimérica por las marcas del viscosímetro, en s.

$\ln(t_0)$ el logaritmo del tiempo en que tarda en pasar el disolvente por las marcas del viscosímetro, en s.

m masa de la muestra, en g.

v volumen de la muestra, en dL.

Tabla 5.2 Viscosidades intrínsecas η de los poliésteres en dL/g

Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
0.83	0.71	0.91	1.3	1.2	0.35

Las viscosidades de los polímeros variaron desde 0.35 hasta 1.3 dL/g.

5.2.5. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

El peso molecular y su distribución (MWD=Mw/Mn) fue determinado en un equipo de GPC equipado con una columna de poliestireno, marca Varian. Se empleó cloroformo HPLC como fase móvil a una velocidad de flujo de 1mL/min. a temperatura ambiente. La detección se llevó a cabo por índice de refracción y la cuantificación por medio de un integrador manual. Se inyectaron disoluciones de los polímeros en cloroformo a una concentración de 5 mg/mL.

Tabla 5.3 Pesos moleculares Mn (g/gmol), Mw(g/gmol) y PD

Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
Mn 56475	24050.00	17961.0	27797.00	64072.00	23789.00
Mw 151052	30477.00	159353.0	66706.00	155629.00	62928.00
PD 2.67	1.26	8.8	2.39	2.42	2.64

Los pesos moleculares de los polímeros varían de 17 000g/mol hasta 150 000g/mol.

5.2.6. Ángulo de contacto

La medida del ángulo de contacto estático de agua pura sobre la superficie de la película de polímero fue hecha por el método de la gota de líquido usando un medidor de ángulo de contacto modelo Cam-Micro, a temperatura ambiente, el ángulo de contacto fue medido usando la proyección de la silueta de la gota contra una pantalla circular equipada con una escala. Las lecturas de la tensión superficial se hicieron dentro de los primeros 30 segundos de la formación de la gota

Tabla 5.4 Ángulos de contacto de los poliésteres en °

Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
74±1	79±1	76±2	90±2	88±2	75±1

Los valores de ángulo de contacto son todos superiores a 70°, lo que indica que todos son hidrofóbicos siendo el mas alto el del polímero Bis AF/DPAC, y Bis O/6FPAC, por la inclusión del grupo 6F en su cadena polimérica.

5.2.7. Absorción de agua

La determinación del porcentaje de absorción de agua se llevó a cabo por diferencia de peso entre la película húmeda y la película seca empleando un método gravimétrico. Se colocaron las películas en agua destilada a temperatura ambiente, por un período de 24 horas. La cuantificación se realizó sacando las muestras del agua, retirando el exceso de agua con papel absorbente para posteriormente pesarlas en una balanza analítica. El método de cálculo esta tomado de Boinard y col. Ecuación (5.2).

$$\%abs = (w - w_0) / w_0 \times 100 \quad (5.2)$$

donde:

$\%abs$ por ciento de absorción de agua w peso húmedo w_0 peso seco

Tabla 5.5 Absorción de agua de los poliésteres en %

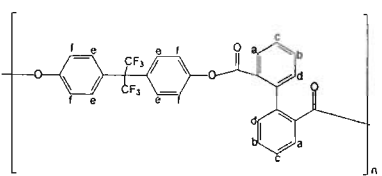
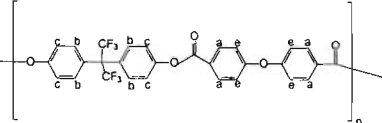
Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
0.49	0	0.179	0.126	0.172	0.135

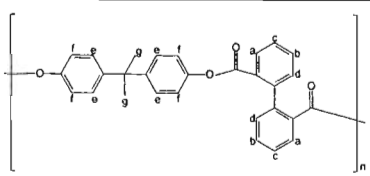
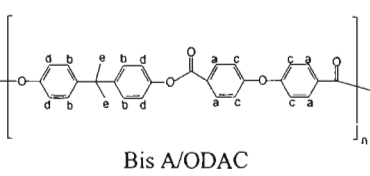
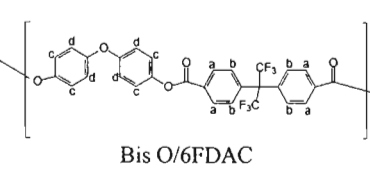
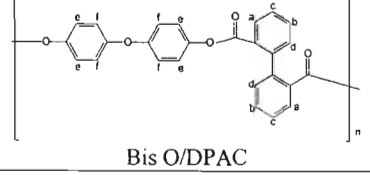
La absorción de agua de los poliésteres es muy baja del orden del 0.1%. Esto los hace buenos candidatos como recubrimientos y aislantes en la industria electrónica donde la resistencia dieléctrica es crítica.

5.2.8. Resonancia Magnética Nuclear

Las muestras de polímero (100mg) se disolvieron en viales que contenían 1ml de cloroformo deuterado $CDCl_3$, una vez disuelto se transvasó a tubos de resonancia de 5mm de diámetro, se taparon y se metieron al equipo de resonancia magnética nuclear, que en este caso es un equipo Varian Unity Inova a 300MHz. Las señales identificadas se muestran a continuación en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Señales y asignación de señales de 1H RMN y ^{13}C RMN (δ en ppm)

Polímero	1H RMN	^{13}C RMN
 <p>Bis AF/DPAC</p>	6.89 (d, 4H, H _f); 7.28 (d, 4H, H _e); 7.32 (d, 2H, H _d); 7.50 (t, 2H, H _c); 7.62 (t, 2H, H _b); 8.19 (d, 2H, H _a);	63.9 [m, (Φ) ₂ -C-(CF ₃) ₂]; 121.3 (aromático); 123.9 (c, CF ₃); 127.7; 128.3; 130.4; 130.7; 131.3; 132.5; 143.5; 151.0 (aromático); 164.9 (C=O)
 <p>Bis AF/ODAC</p>	7.18 (d, 4H, H _d); 7.28 (d, 4H, H _c); 7.53 (d, 4H, H _b); 8.25 (d, 4H, H _a)	64.1 [m, (Φ) ₂ -C-(CF ₃) ₂]; 118.9; 121.6 (aromático); 124.1 (CF ₃); 124.8; 130.7; 131.5; 132.7; 151.3; 160.7 (aromático); 164.0 (C=O)

Polímero	$^1\text{H RMN}$	$^{13}\text{C RMN}$
 <p>Bis A/DPAC</p>	1.56 (s, 6H, CH ₃); 6.75 (d, 4H, H _f); 7.08 (d, 4H, H _e); 7.29 (d, 2H, H _d); 7.45 (t, 2H, H _c); 7.57 (t, 3H, H _b); 8.16 (d, 2H, H _a);	30.8 (C-CH ₃); 42.3 (-C-); 120.7; 127.4; 127.6; 128.7; 130.3; 130.6; 132.0; 143.5; 147.6; 148.4 (aromático) 165.4 (C=O)
 <p>Bis A/ODAC</p>	1.72 (s, 6H, CH ₃) 7.13 (d, 4H, H _d); 7.16 (d, 4H, H _c); 7.31 (d, 4H, H _b); 8.23 (d, 4H, H _a);	30.9 (C-CH ₃); 42.5 [m, (Φ) ₂ -C-(CH ₃) ₂]; 118.8; 121.0; 125.2; 127.9; 132.5; 148.0; 148.0; 160.5 (aromático) 164.4 (C=O)
 <p>Bis O/6FDAC</p>	7.10 (d, 4H, H _d); 7.20 (d, 4H, H _c); 7.57 (d, 4H, H _b); 8.24 (d, 4H, H _a)	64.8 [m, (Φ) ₂ -C- (CF ₃) ₂]; 119.7; 122.8 (aromático); 123.7 (c, CF ₃); 130.1; 130.4; 138.2; 146.2, 154.9 (aromático) 164.3 (C=O)
 <p>Bis O/DPAC</p>	6.81 (d, 4H, H _f); 6.87 (d, 4H, H _e) 7.32 (d, 2H H _d); 7.47 (t, 2H, H _c); 7.59 (t, 2H, H _b); 8.16 (d, 2H, H _a)	119.3; 122.5; 127.5; 128.7; 130.3; 130.5, 132.1; 143.4; 146.0; 154.5 (aromático); 165.5 (C=O)

5.2.9. Resistencia mecánica

Los polímeros en estudio se sometieron a la prueba de resistencia a la tensión. Para ello fue necesario hacer probetas rectangulares de 52x10mm., el espesor de las películas fue el mismo para todos los polímeros (0.1mm). Se colocaron las probetas en las mordazas de la maquina universal MTS Sintech 1/S, equipada con una celda de carga de 100 N. Se corrieron las pruebas a una velocidad de deformación de 25mm/min. Cada prueba se realizó por triplicado obteniéndose curvas de carga contra velocidad de deformación, las cuales posteriormente se transformaron a gráficas esfuerzo-deformación, de las cuales obtuvimos el modulo de Young que se presenta en la tabla 5.7

Tabla 5.7 Esfuerzo a la tensión de los polímeros en estudio Modulo de Young (N/mm^2)

Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
-	606	429	280	202	764

Debido a que la maquina de prueba no contaba con el tipo de mordazas apropiadas para sostener las probetas, los resultados solo nos dan una idea de la resistencia relativa entre ellos.

Durante las pruebas, las películas del polímero Bis A/DPAC se rompían al momento de ser sujetadas, por lo que fue imposible correr las muestras.

Otros como el BisO/6FDAC no tenían buen agarre entre la película y la mordaza lo que ocasionaba su deslizamiento. Esto introdujo gran error en el Modulo de Young ya que la deformación (ϵ) con la que se calcula dicho Modulo es mayor que la verdadera. Como se puede ver el Módulo de Young de este polímero es el más bajo de todos ($202 N/mm^2$) y esto no es posible debido primero, a que tiene la mas alta Tg de los poliesteres formados es decir es el más rígido, además de que tiene el más alto peso molecular y la más alta viscosidad, lo que le conferiría una mayor resistencia mecánica. Al ser el más rígido debería soportar más carga con muy poca deformación, esto es su Módulo de Young debería ser de los más grandes.

Así notamos contradicciones importantes por ejemplo el polímero Bis O/DPAC, que tiene la viscosidad mas baja ($0.35dL/g$) y un peso molecular de los más bajos ($23768g/gmol$) y la Tg mas baja ($147^{\circ}C$) posee el Modulo de Young más grande ($764 N/mm^2$), aunque cabe señalar que la prueba de esta muestra fue muy difícil ya que la probeta fallaba rápidamente.

Debido a que se tenía una cantidad limitada de cada polímero las pruebas solo se pudieron hacer por triplicado. Esto y el gran error experimental que se tuvo nos limitan la posibilidad de comparar la resistencia a la tensión de los poliesteres sintetizados con los poliesteres comerciales y los reportados en la literatura.

5.2.10. Rayos-X

Los patrones de difracción de los poliésteres fueron obtenidos de una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ-60^\circ$.

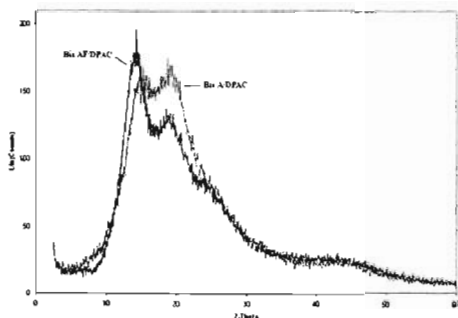


Fig. 5.2.11

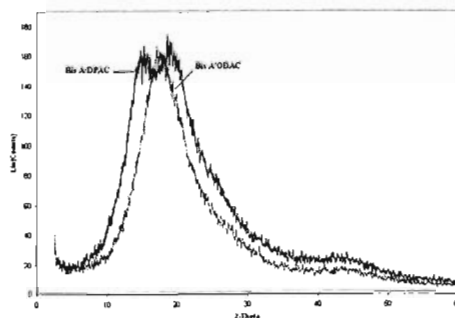


Fig. 5.2.12

Los difractogramas que muestran dos distribuciones (figs 5.2.11 y 5.2.12) indican dos tipos de órdenes de corto alcance y las distribuciones normales (figs. 5.2.13 y 5.2.14) solo un tipo de orden.

El tamaño y carga eléctrica del oxígeno en el grupo oxidácido(ODAC) y el fluor en el diol(Bis AF) genera impedimento estérico que lo que reduce la facilidad de las cadenas poliméricas a que se empaqueten mejor, disminuyendo la energía de cohesión dando por resultado polímeros amorfos (figs. 5.2.13 y 5.2.14). No pasa igual con los polímeros que contienen al grupo diácido, este grupo formado por dos anillos aromáticos unidos por un enlace sencillo permiten un mejor acercamiento entre las cadenas poliméricas y su colocación un poco más ordenada, generando cierto tipo de arreglo de las cadenas a corto alcance. Esto puede apreciarse fácilmente en los halos de dispersión de los espectrogramas 5.2.11 y 5.2.12.

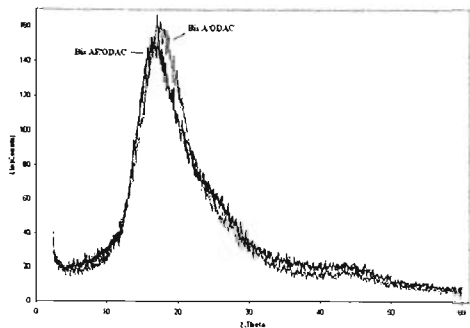


Fig. 5.2.13

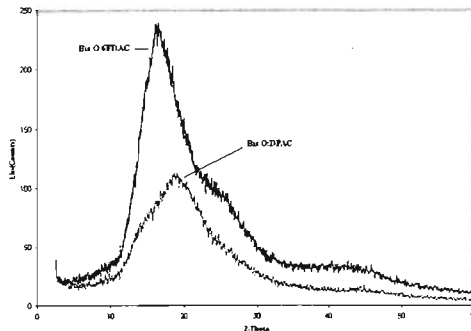


Fig. 5.2.14

El tamaño relativo de las curvas de distribución indica que un polímero es más amorfo que el otro, así para el polímero Bis O/6FDAC figura 5.2.14 es mayor que la del polímero BisO/DPAC, esto significa que el Bis O/6FDAC es mucho más amorfo que el polímero BisO/DPAC, y esto es debido a que el átomo de fluor es muy grande y electronegativo, lo que impide un acercamiento entre las cadenas poliméricas disminuyendo la posibilidad de arreglos o acomodos entre ellas.

Todos los poliésteres sintetizados presentan difractogramas con halos de difracción amorfos, esto es, los polímeros sintetizados son amorfos.

5.2.11. Formación de las películas

Se obtuvieron disoluciones homogéneas de cada uno de los polímeros al redisolverlos en cloroformo. Estas soluciones se vaciaron en cajas de petri, se taparon y posteriormente se dejaron evaporar lentamente en la campana de extracción. Una vez formadas las películas se trataron a vacío por 24h para retirar el resto de disolvente.

Todos los polímeros mostraron ser solubles en compuestos orgánicos y formaron películas por casting, presentan buena resistencia y son relativamente translúcidas e incoloras.

5.2.11. Resumen de resultados

Tabla 5.8 Tabla comparativa

	Bis A / DPAC	Bis A/ODAC	Bis AF/DPAC	Bis AF/ODAC	Bis O/6FDAC	Bis O/DPAC
Viscosidad intrínseca η(dL/g)	0.83	0.71	0.91	1.3	1.2	0.35
GPC:						
Mn(g/gmol)	56475	24050	17961	27797	64072	23789
Mw(g/gmol)	151052	30477	159353	66706	155629	62928
PD	2.67	1.26	8.8	2.39	2.42	2.64
Rendimiento %	93	96	91	98	98	96
Ángulo de contacto (agua)(°)	74 \pm 1	79 \pm 1	76 \pm 2	90 \pm 2	88 \pm 2	75 \pm 1
DSC Tg (2do. Calentamiento)(°C)	160	169	162	210	215	147
Solubilidad	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃	CHCl ₃
TGA (10% pérdida de peso)(°C)	439.85	461.2	448.51	467.34	473.54	238
FTIR-ATR(cm⁻¹)	1720.5	1729	1737	1734	1737	1726
Absorción de agua (24h, Tamb) (%)	0.149	0	0.179	0.126	0.172	0.135
Modulo Young(N/mm²)	-	606	429	280	202	764

Podemos observar que los polímeros presentan un rango amplio de viscosidades que van de 0.35 hasta 1.3dL/g, y que todos son soluble en cloroformo.

Los pesos moleculares promedio en número y en peso variaron de 17 000-60 000 g/gmol y de 30 000-150 000g/gmol respectivamente.

El tiempo de reacción es igual para todos (4h).

Todos los polímeros presentan altos rendimientos lo que explica el buen desempeño del catalizador y de condiciones de reacción.

Todos los polímeros son hidrofóbicos con un ángulo de contacto mínimo de 74°, comparando al Bis AF/ODAC y su homólogo Bis A /ODAC se ve claramente que la inclusión del grupo 6F en la cadena lineal aumenta la hidrofobicidad del material.(Cassidy y Fitch, 1997) Los polímeros Bis AF/ODAC y Bis O/6FDAC presentan lo mayores ángulos de contacto por la misma razón.

Se pueden considerar a estos polímeros como térmicamente estables o resistentes al fuego si no se han descompuesto por debajo de 400°C y mantienen sus propiedades útiles a

temperaturas cercanas a la temperatura de descomposición. (Stevens, 1975), por lo tanto podemos considerar que a excepción del polímero Bis O/DPAC todos son térmicamente estables ya que la temperatura mínima de descomposición para ellos es de 439°C. Siendo los polímeros que incluyen al grupo 6F los que poseen las más altas temperaturas de descomposición (Cassidy y Fitch, 1997).

Con respecto a la absorción de agua ninguno absorbe más allá de 0.179% en peso, esto puede ser útil para utilizarlos en ambientes con alta humedad y temperatura.

De acuerdo los difractogramas todos los polímeros son amorfos, y esto se corrobora con los termogramas generados en el estudio de DSC ya que ninguno presenta curvas que indiquen que se llevo a cabo una cristalización.

Las películas se obtuvieron por casting, y en general son incoloras y translucidas.

Las resistencias a la tracción que presentaron mucha variación, debido que no se contaba con las mordazas adecuadas.

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

- Se prepararon una serie de seis poliésteres partir de bisfenol (bisfenol O, bisfenol A, bisfenol AF), y cloruro de los diácidos (6FDAC, DPAC, ODAC), mediante polimerización interfacial.
- Después de probar varios tiempos de reacción, solventes y catalizadores, se encontraron las mejores condiciones de reacción para un mayor rendimiento.
- Los nuevos poliésteres son térmicamente estables y pueden ser considerados para aplicaciones en condiciones térmicas extremas.
- Todos los polímeros sintetizados son amorfos y solubles en cloroformo
- No se pudo medir cuantitativamente la resistencia mecánica de las películas formadas
- Las películas formadas son incoloras y translúcidas
- Los valores de ángulo de contacto indican que el material es hidrofóbico y por lo tanto podrían ser útiles como materiales de recubrimiento y repelentes al agua.
- Los polímeros prácticamente no absorben agua y pueden ser útiles en situaciones de mucha humedad.
- Todos los polímeros presentan una Tg mayor a la temperatura ambiente por lo que en condiciones normales se comportan como materiales rígidos
- La inclusión del grupo 6F mejoró la estabilidad térmica, elevó la Tg, redujo la absorción de agua e incremento la hidrofobicidad de los polímeros homólogos que lo contenían
- El peso molecular y la viscosidad de los poliésteres esta dentro del orden de magnitud de los valores reportados en la literatura.
- El infrarrojo es una técnica sencilla y rápida para determinar los grupos funcionales presentes en las películas poliméricas.

BIBLIOGRAFÍA

7. Bibliografía

- [1] Katime Issa A. (1994) Química física macromolecular. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Euskal Herriko Unibertsitateko Argitarapen Zerbitzua, Bilbao 1994.
- [2] Kane K.M., Wells L.A., Cassidy P.E. (1991) Synthesis and properties of hexafluoroisopropylidene containing polyarilates and copolyarilates. High Performance Polymers. Vol. 3., No. 3, 1991.
- [3] Tantec Inc. (1994) CAM-MICRO Operating Manual. 630 Estes Avenue Schaumburg, IL.
- [4] Salomone J.C. (1996) Polymeric materials encyclopedia. Vol. 8 CRC Press, Inc. Boca Raton Florida EEUU pp. 5903-5909
- [5] Koenig, J.L (1999) Spectroscopy of polymers. Elsevier science Inc. N.Y. 1999.
- [6] Rabek, J.F. (1993) Experimental methods in polymer chemistry. Physical principles and applications. John Wiley & Sons. Avon, Inglaterra.
- [7] Rivera xxxx E. (1997) Tesis. Síntesis y caracterización de nuevos poliésteres que contienen grupos emisores de luz. Facultad. de Química, UNAM.
- [8] Boinard P., Banks W.M., Patrick R.A. (article in press, accepted 10 november 2004) Changes in the dielectric relaxations of water in epoxy resin as a function of the extent of water ingress in carbon fibre composites. Polymer xx(xxxx),1-12.
- [9] Billmeyer, JR F.W.(1978) Ciencia de los polímeros. Editorial Réverté, S.A., Barcelona, 1978
- [10] Uribe Velasco M.(1980) Los polímeros, síntesis y caracterización. Limusa, 1980.

[11] Koenig J.K (1992) Spectroscopy of Polymers. ACS Professional Reference Book. ACS Washington D.C. 1992.

[12] Mitchell Jr. J.(1976) Methods for the determination of water in polymers. Analytica Chimica Acta, 81(1976)231-263

[13] Varma,T.D., Sengupta, M.(1971) One-single point determination of intrinsic viscosity. J. Applied polym. Sci. Vol 15, N°7, pp 1599-1605, 1971

[14] Rudin A., Wagner R.A.(1975) A new one-point intrinsic viscosity method. J. Applied Polym. Sci. vol 19, 1975,pp 3361-3367

[15] Tagle, L.H.,Diaz, F.R, Campbell, W. (1993) Polymerization by phase transfer catalysis-17. Polyesters synthesis from 2,2-bis(4-chloroformylphenyl)-propane and 4,4'-biphenyl-dicarboxyl chloride with diphenols. Eur. Polym. J. Vol.29, N°8 pp 1069-1073.

[16] Tullos, G.L., Cassidy, P.E., Clair, A.K.St (1991) Polymers derived from hexafluoroacetone: 12F-Poly(ether ketone). Macromolecules, vol. 24, n° 23, 1991

[17] Morgan,P.W. (1970) Aromatic polyesters with large cross-planar substituents. Macromolecules.Vol. 3 N° 5 pp 536-544, 1970.

[18] Mark-Bikales-Overberger-Menges(1987) Interfacial polymerization. Encyclopedia of polymer science and engineering. Vol. 8. John Wiley & Sons. pp. 221-237.

[19] Kwak S-Y, Yean M-O, Roh I.J., Kim D.Y., Kim J.J.(1997) Correlation of chemical structure, atomic force microscopy(AFM), morphology and reverse osmosis(RO) characteristics in aromatic polyester high-reflux RO membranes. Journal of membrane science. 132(1997)183-189

- [20] Zidowicz N., Chaumont P., Soto-Portas M.L.(2001) Formation of aqueous core polyamide microcapsules obtained via interfacial polycondensation. Optimization of membrane formation through pH control. *Journal of membrane science*. 189(2001)41-58
- [21] Wang M-L, Lee Z-F, Wang F-S(2005) Synthesis of novel multi-site phase-transfer catalyst and its application in the reaction of 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl with 1-butanol. *Journal of molecular catalysis A: chemical* 229(2005)259-269.
- [22] Stevens M.P(1975) *Polymer chemistry an introduction*. Addison-Wesley Publishing, Inc. Massachusetts, 1975
- [23] Santolino M.(1985) *Ciencia y tecnología de los materiales plásticos* Cap VIII. *Revista de plásticos modernos*. núm. 349.
- [24] Cassidy P., Fitch J.W.(1997) Hexafluoroisopropylidene-containing polymers, chapter 8, *Modern Fluoropolymers*. Edited by J. Schirs, John Wiley & Sons, England 1997.
- [25] Bicerano Jozef (2002) *Prediction of polymer properties*. Marcel Dekker, New York 2002
- [26] Fried J.R. (1995) *Polymer science and technology*. Prentice Hall, New Jersey, 1995.
- [27] Hsiao S-H., Chiang H-W. (2004) Synthesis and properties of new fluorinated polyarylates derived from 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-2,2,2-trifluoroethane and aromatic diacid chlorides. *European polymer journal* 40(2004) 1691-1697.

ANEXOS

ANEXO 1. Espectros de absorción en la región de infrarrojo

ANEXO 2. Termogramas Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

ANEXO 3. Termogramas Análisis Termogravimétrico (TGA)

ANEXO 4. Espectrogramas de rayos-X

ANEXO 1

Espectros de absorción en la región de infrarrojo

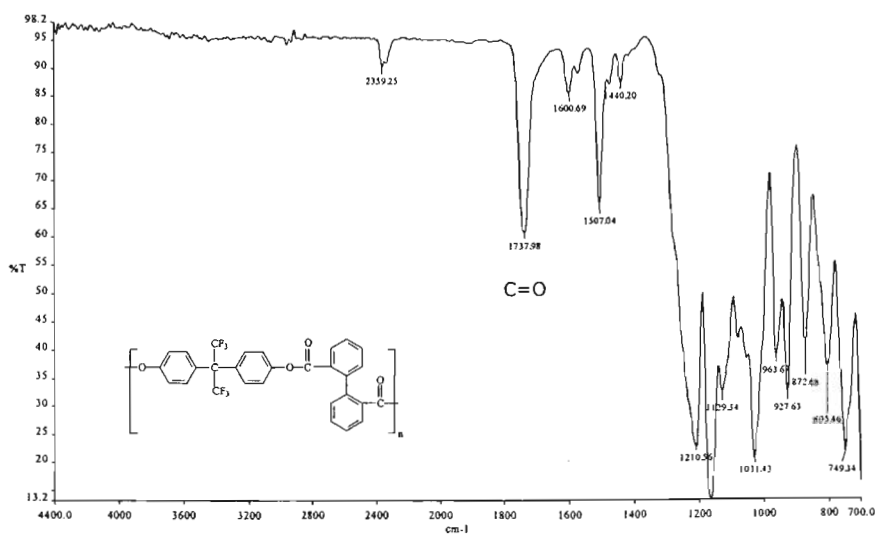


Fig.1 Espectro de absorción en el infrarrojo del polímero Bis AF/DPAC. Grupo carboxilo a 1737cm^{-1} (C=O). Equipo: Espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal equipado con un cristal de selenuro de zinc, con ángulo de incidencia de 45° , 16 barridos(scans) y una resolución de 4cm^{-1}

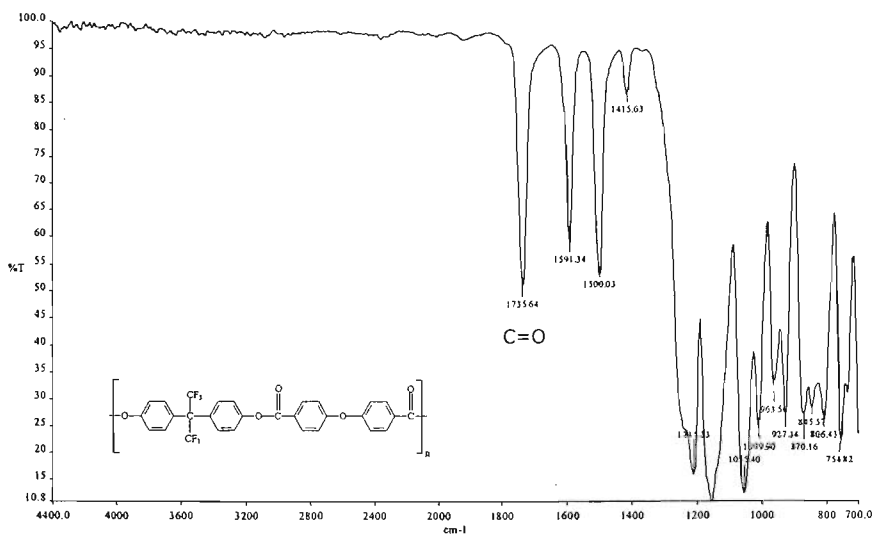


Fig.2 Espectro de absorción en el infrarrojo del polímero Bis AF/ODAC. Grupo carboxilo a 1735cm^{-1} (C=O). Equipo: Espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal equipado con un cristal de selenuro de zinc, con ángulo de incidencia de 45° , 16 barridos(scans) y una resolución de 4cm^{-1}

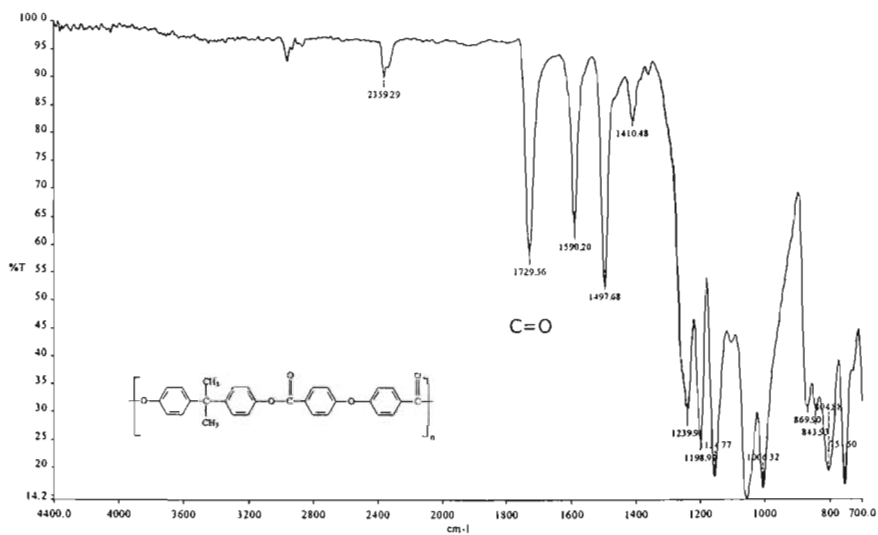


Fig.3 Espectro de absorción en el infrarrojo del polímero Bis A/ODAC. Grupo carboxilo a 1729cm^{-1} (C=O). Equipo: Espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal equipado con un cristal de selenuro de zinc, con ángulo de incidencia de 45° , 16 barridos(scans) y una resolución de 4cm^{-1}

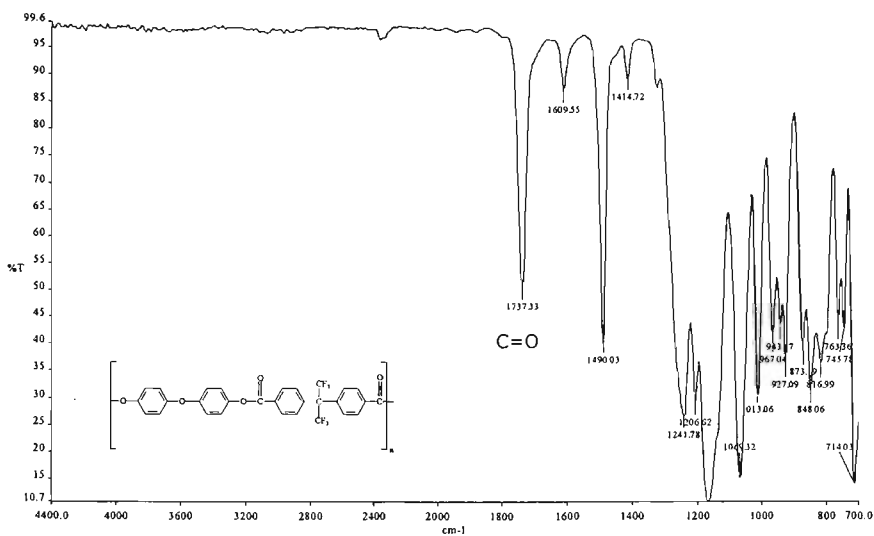


Fig.4 Espectro de absorción en el infrarrojo del polímero Bis O/6FDAC. Grupo carboxilo a 1737cm^{-1} (C=O). Equipo: Espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal equipado con un cristal de selenuro de zinc, con ángulo de incidencia de 45° , 16 barridos(scans) y una resolución de 4cm^{-1}

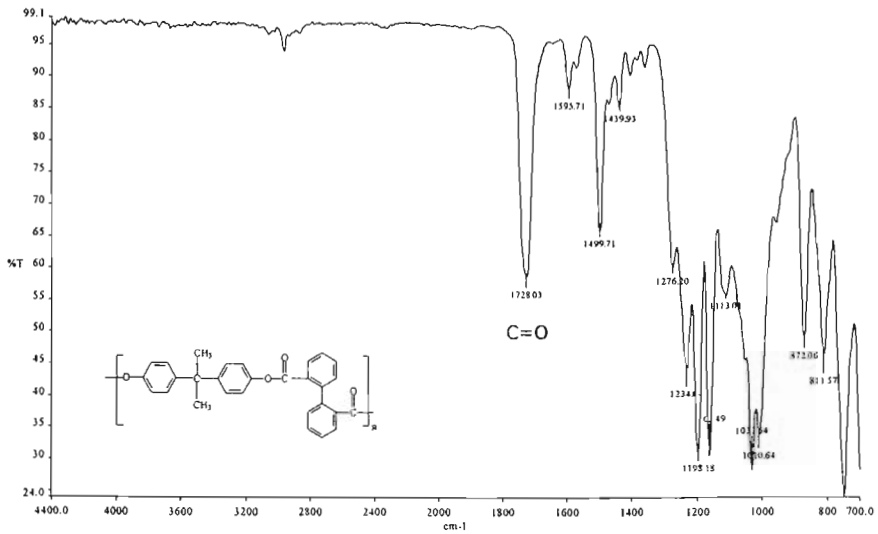


Fig.5 Espectro de absorción en el infrarrojo del polímero Bis A/DPAC. Grupo carboxilo a 1728cm^{-1} (C=O). Equipo: Espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal equipado con un cristal de selenuro de zinc, con ángulo de incidencia de 45° , 16 barridos(scans) y una resolución de 4cm^{-1}

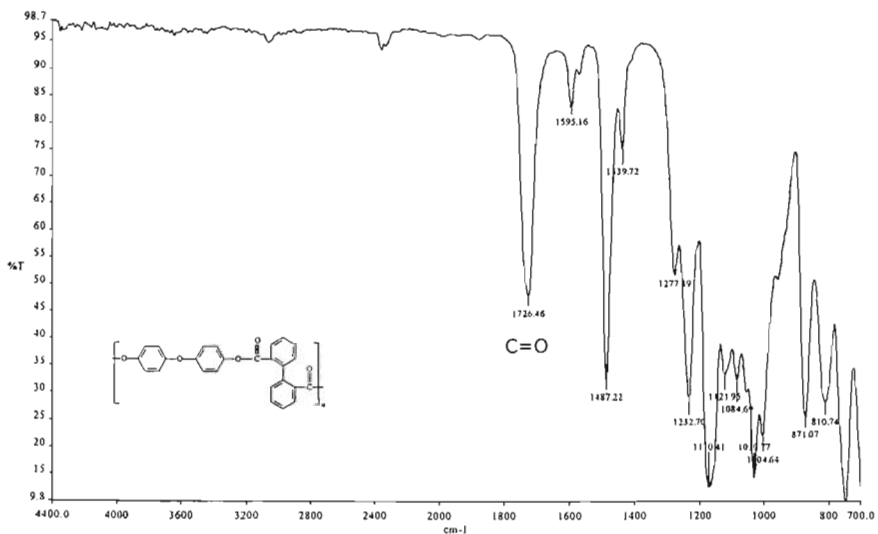


Fig.6 Espectro de absorción en el infrarrojo del polímero Bis O/DPAC. Grupo carboxilo a 1726cm⁻¹(C=O). Equipo: Espectrómetro de infrarrojo marca Paragon 500 con accesorio ATR horizontal equipado con un cristal de selenuro de zinc, con ángulo de incidencia de 45°, 16 barridos(scans) y una resolución de 4cm⁻¹

ANEXO 2

Termogramas

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Sample: Bisfenol A/DPAC
Size: 5.0000 mg
Method: ignacio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\IGNV1.001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 30-Sep-03 11:43
Instrument: 2010 DSC V4.4E

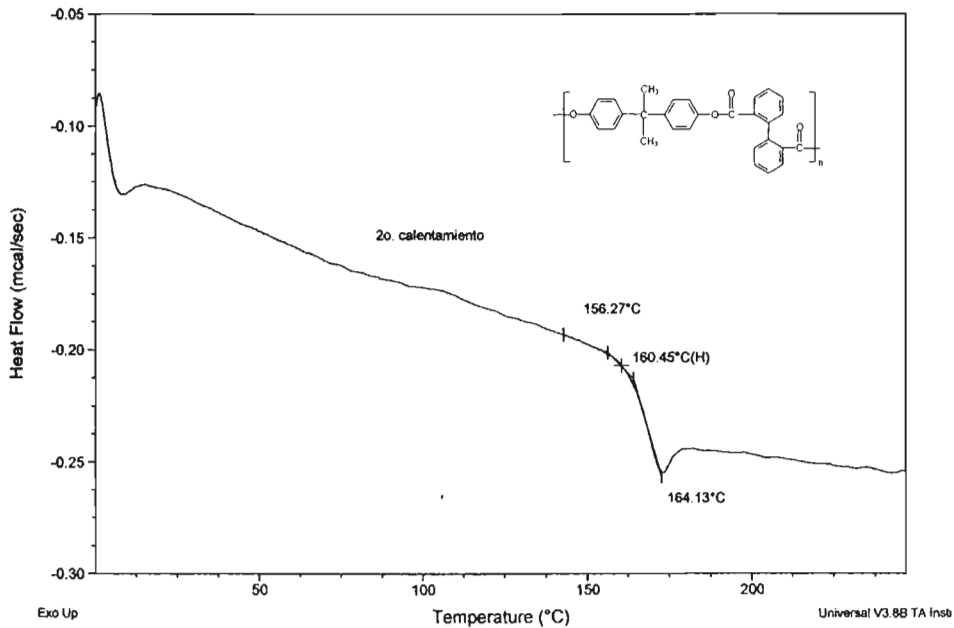


Fig.1 Termograma correspondiente al polimero Bis A/DPAC. Equipo DSC marca TA Instruments, con flujo de N₂ a 60 mL/min. De temperatura ambiente hasta 250°C, y a una velocidad de calentamiento 10°C/min. Se observa T_g a 160°C en el segundo calentamiento

Sample: Bisfenol AF/ODAC
Size: 5.3000 mg
Method: ignacio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\IGNVm5.001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 1-Oct-03 08:58
Instrument: 2010 DSC V4.4E

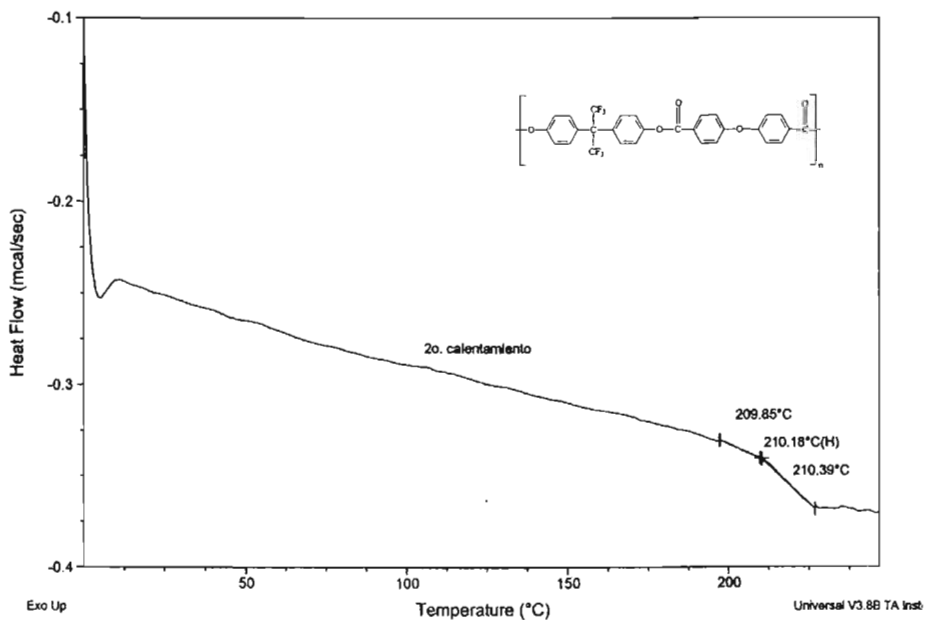


Fig.2 Termograma correspondiente al polímero Bis AF/ODAC. Equipo DSC marca TA Instruments, con flujo de N₂ a 60 mL/min. De temperatura ambiente hasta 250°C, y a una velocidad de calentamiento 10°C/min. Se observa T_g a 210°C en el segundo calentamiento

Sample: Bisfenol O/DPAC
Size: 6.5000 mg
Method: ignacio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\IGNVm6.001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 1-Oct-03 10:32
Instrument: 2010 DSC V4.4E

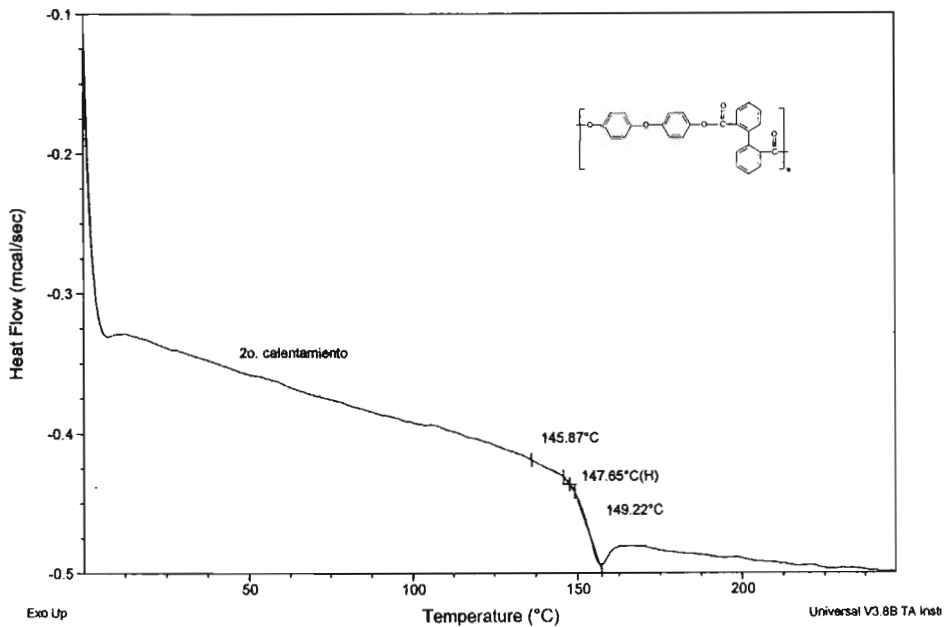


Fig.3 Termograma correspondiente al polímero Bis O/DPAC. Equipo DSC marca TA Instruments, con flujo de N₂ a 60 mL/min. De temperatura ambiente hasta 250°C, y a una velocidad de calentamiento 10°C/min. Se observa T_g a 147°C en el segundo calentamiento

Sample: Bisfenol A/ODAC
Size: 5.0000 mg
Method: ignacio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\IGNV4.001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 30-Sep-03 19:48
Instrument: 2010 DSC V4.4E

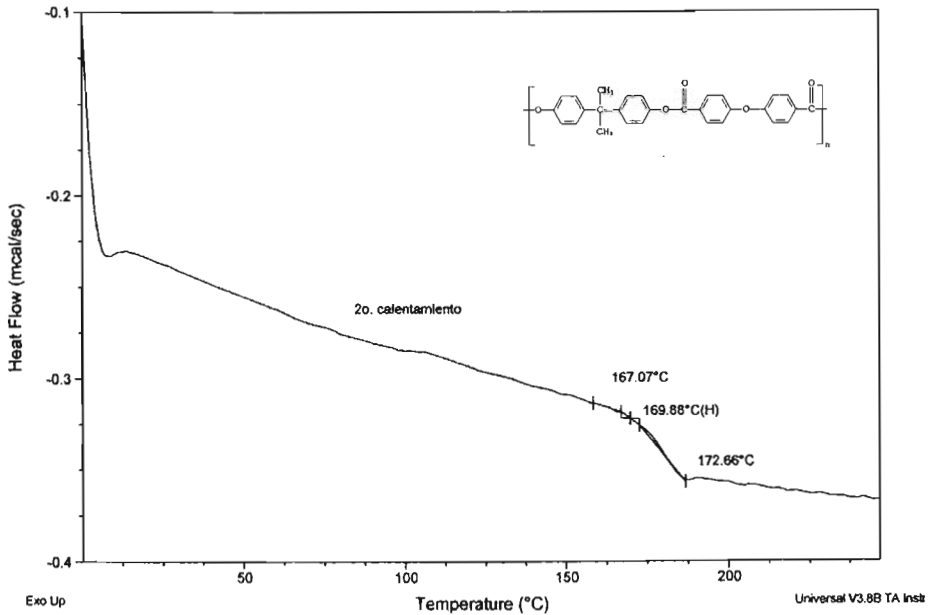


Fig.4 Termograma correspondiente al polímero Bis A/ODAC. Equipo DSC marca TA Instruments, con flujo de N₂ a 60 mL/min. De temperatura ambiente hasta 250°C, y a una velocidad de calentamiento 10°C/min. Se observa Tg a 169°C en el segundo calentamiento

Sample: Bisfenol AF/DPAC
Size: 6.5000 mg
Method: ignacio

DSC

File: C:\TAI\Data\DSC\IGN\m3.001
Operator: Pili Carmon
Run Date: 30-Sep-03 18:17
Instrument: 2010 DSC V4.4E

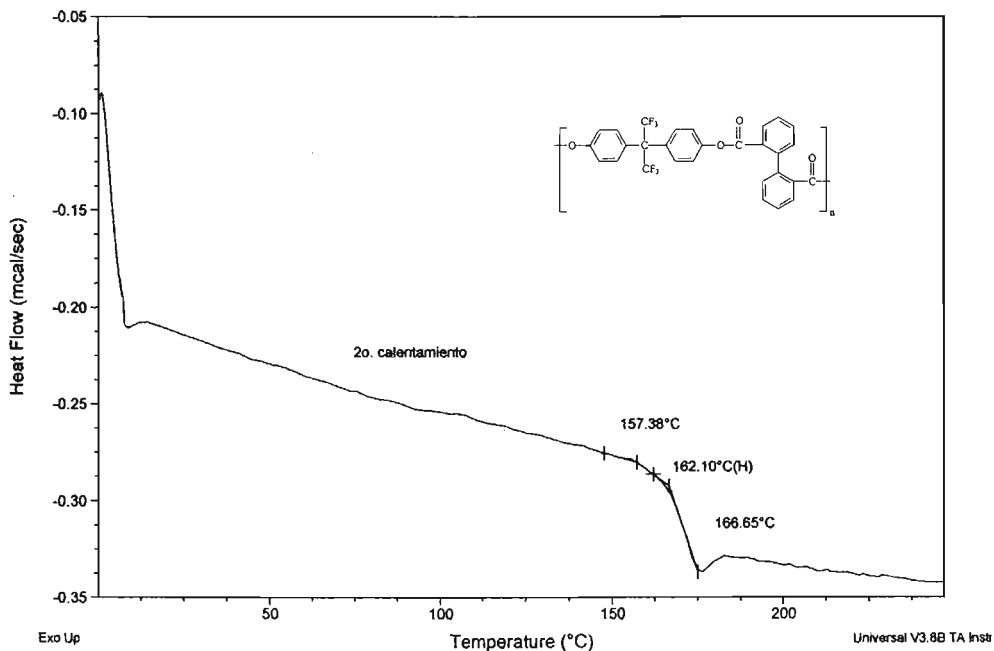


Fig.5 Termograma correspondiente al polímero Bis AF/DPAC. Equipo DSC marca TA Instruments, con flujo de N₂ a 60 mL/min. De temperatura ambiente hasta 250°C, y a una velocidad de calentamiento 10°C/min. Se observa T_g a 162°C en el segundo calentamiento

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Sample: Bisfenol O/6FDPAC
Size: 5.5000 mg
Method: Ignacio

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\IGNVm2.001
Operator: Pili Carreon
Run Date: 30-Sep-03 15:49
Instrument: 2010 DSC V4.4E

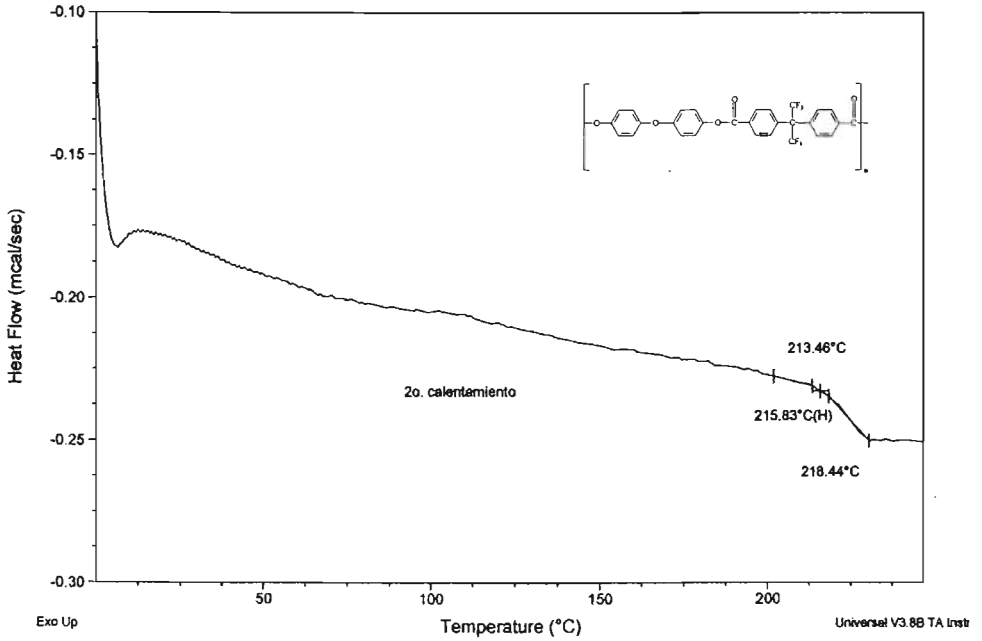


Fig.6 Termograma correspondiente al polímero Bis O/6FDPAC. Equipo DSC marca TA Instruments, con flujo de N₂ a 60 mL/min. De temperatura ambiente hasta 250°C, y a una velocidad de calentamiento 10°C/min. Se observa Tg a 215°C en el segundo calentamiento

ANEXO 3

Termogramas

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Sample: Bis A/DPAC
Size: 12.6440 mg
Method: E. BUZIO
Comment: ATMS. DE N2 VEL DE CAL. 10°/MIN

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Bis A DPAC.001
Operator: IGN
Run Date: 13-Oct-04 11:13
Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171

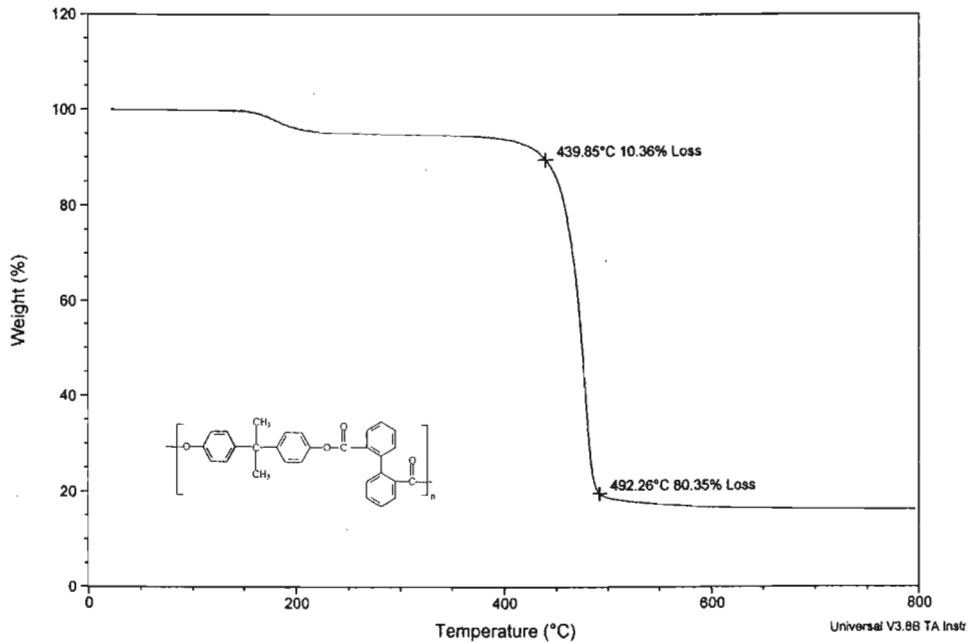


Fig. 1 Termograma correspondiente al polímero Bis A/DPAC. Equipo TA Instruments modelo Q50, atmósfera de N₂ con flujo a 60 mL/min, velocidad de calentamiento 10°C/min. De temperatura ambiente hasta 800°C. Pérdida del 10% de su peso a 439°C y a 800°C queda 19.65% del peso inicial de la muestra.

Sample: Bis AF/DPAC
Size: 14.2240 mg
Method: E. BUZIO
Comment: ATMS. DE N2 VEL DE CAL. 10*/MIN

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\IGN\Bis AF DPAC.001
Operator: IGN
Run Date: 13-Oct-04 16:10
Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171

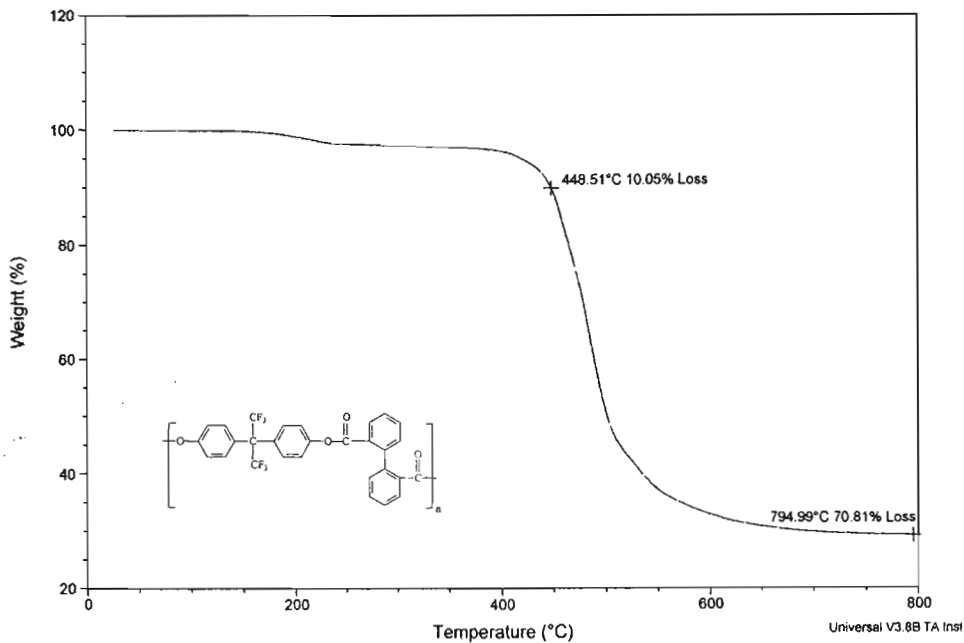


Fig. 2 Termograma correspondiente al polímero Bis AF/DPAC. Equipo TA Instruments modelo Q50, atmósfera de N₂ con flujo a 60 mL/min, velocidad de calentamiento 10°C/min. De temperatura ambiente hasta 800°C. Pérdida del 10% de su peso a 448°C y a 800°C queda 29.19% del peso inicial de la muestra.

Sample: Bis O/6FDAC
Size: 14.3110 mg
Method: E. BUZIO
Comment: ATMS. DE N2 VEL DE CAL. 10°/MIN

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\IGN\Bis O 6FDAC.001
Operator: IGN
Run Date: 13-Oct-04 13:45
Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171

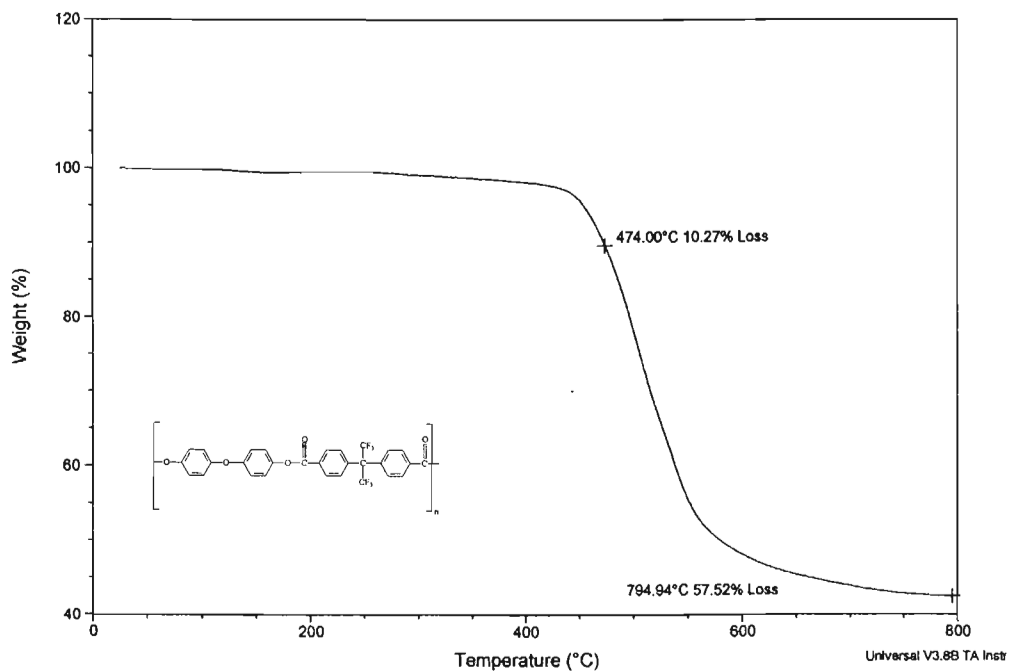


Fig. 3 Termograma correspondiente al polímero Bis O/6FDAC. Equipo TA Instruments modelo Q50, atmósfera de N₂ con flujo a 60 mL/min, velocidad de calentamiento 10°C/min. De temperatura ambiente hasta 800°C. Pérdida del 10% de su peso a 474°C y a 800°C queda 42.48% del peso inicial de la muestra.

Sample: Bis A/ODAC
Size: 14.3690 mg
Method: E. BUZJO
Comment: ATMS. DE N2 VEL DE CAL. 10°/MIN

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\IGN\Bis A ODAC.001
Operator: PHILL sKEwEs
Run Date: 19-Oct-04 15:34
Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171

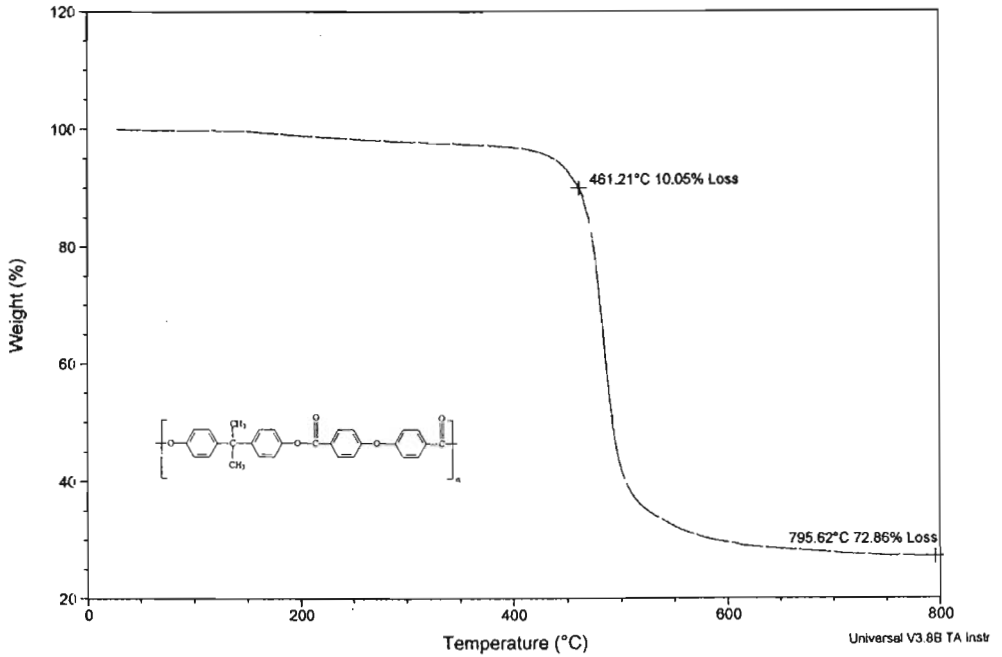


Fig. 4 Termograma correspondiente al polímero Bis A/ODAC. Equipo TA Instruments modelo Q50, atmósfera de N₂ con flujo a 60 mL/min, velocidad de calentamiento 10°C/min. De temperatura ambiente hasta 800°C. Pérdida del 10% de su peso a 461°C y a 800°C queda 27.14% del peso inicial de la muestra.

Sample: Bis AF/ODAC
Size: 14.6480 mg
Method: E. BUZIO
Comment: ATMS. DE N2 VEL DE CAL. 10°/MIN

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\IGN\Bis AF ODAC.001
Operator: IGN
Run Date: 19-Oct-04 18:04
Instrument: TGA Q50 V5.3 Build 171

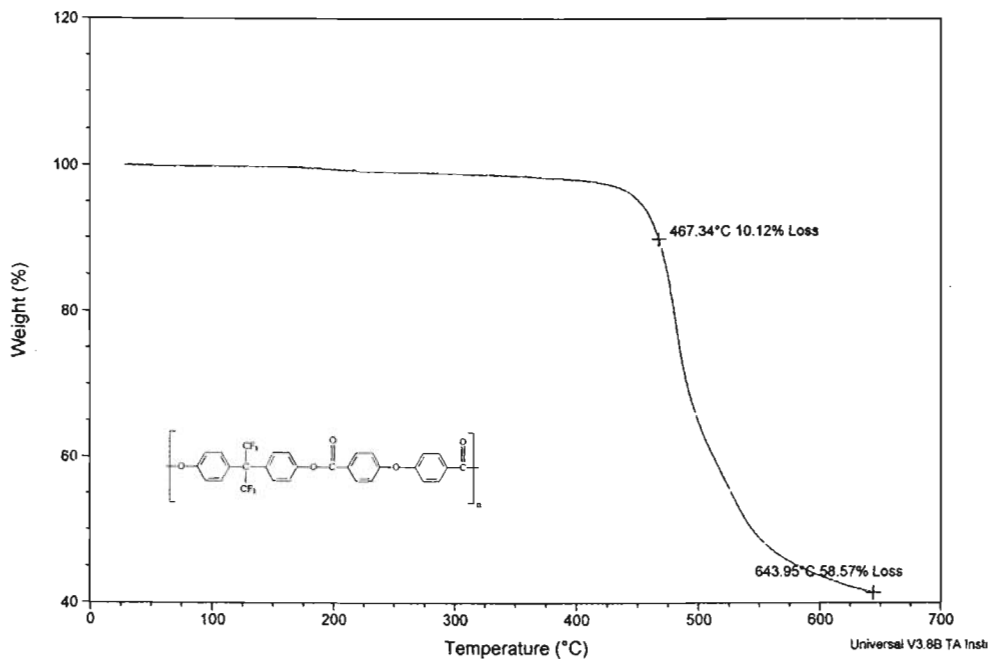


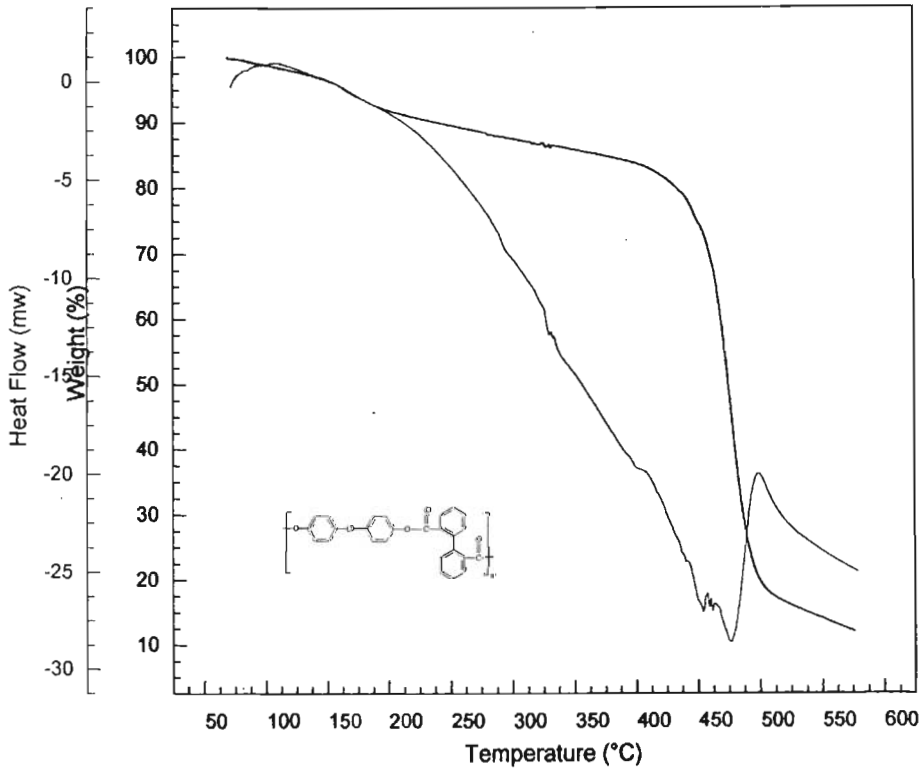
Fig. 5 Termograma correspondiente al polímero Bis AF/ODAC. Equipo TA Instruments modelo Q50, atmósfera de N₂ con flujo a 60 mL/min, velocidad de calentamiento 10°C/min. De temperatura ambiente hasta 800°C. Pérdida del 10% de su peso a 467°C y a 800°C queda 41.43% del peso inicial de la muestra.

STA

File Name: blso-dp.sta
Size: 9.10
Desc. 1 : BisO-DPAC
Desc. 2 :

UIA

Operator: Roberto Contreras
Date: 06/22/2004
Time: 12:38 PM
Instrument: STA 650



Instrument Specialists, Inc. Version 3.22.0058

Fig. 6 Termograma correspondiente al polímero Bis O/DPAC. Equipo STA 650, atmósfera de N₂ con flujo a 60 mL/min, velocidad de calentamiento 10°C/min. De temperatura ambiente hasta 800°C. Pérdida del 10% de su peso a 238°C y a 800°C queda 11.5 % del peso inicial de la muestra.

ANEXO 4

Espectrogramas de rayos-X

BIS AF/DPAC

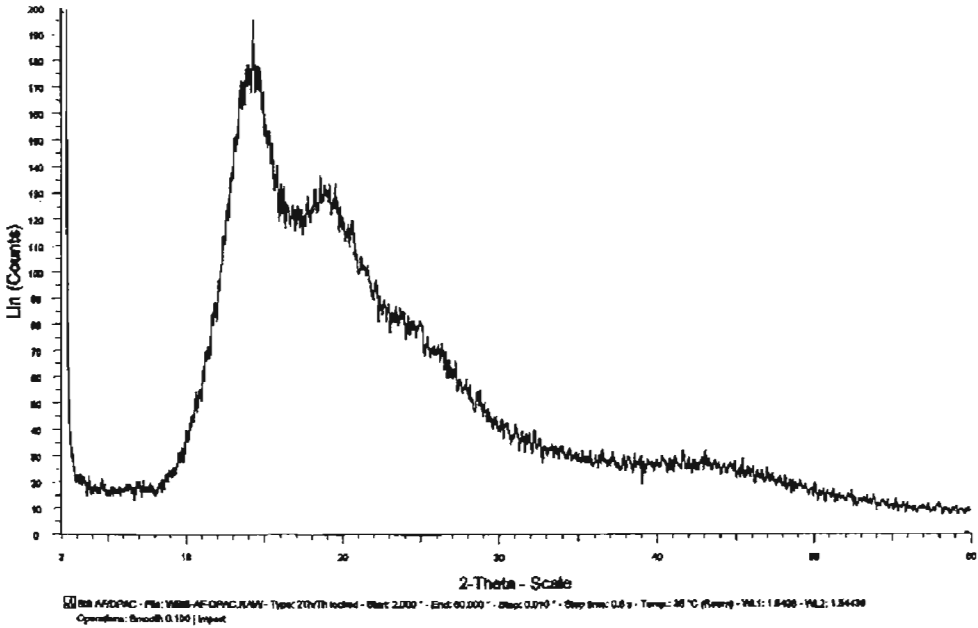


Fig. 1 Espectrograma de rayos -X del polímero Bis AF/DPAC tomado en una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación CuK_{α} ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ\text{-}60^\circ$. El halo del patrón de difracción indica que el polímero es amorfo, con arreglos de corto alcance

Bis AF/ODAC

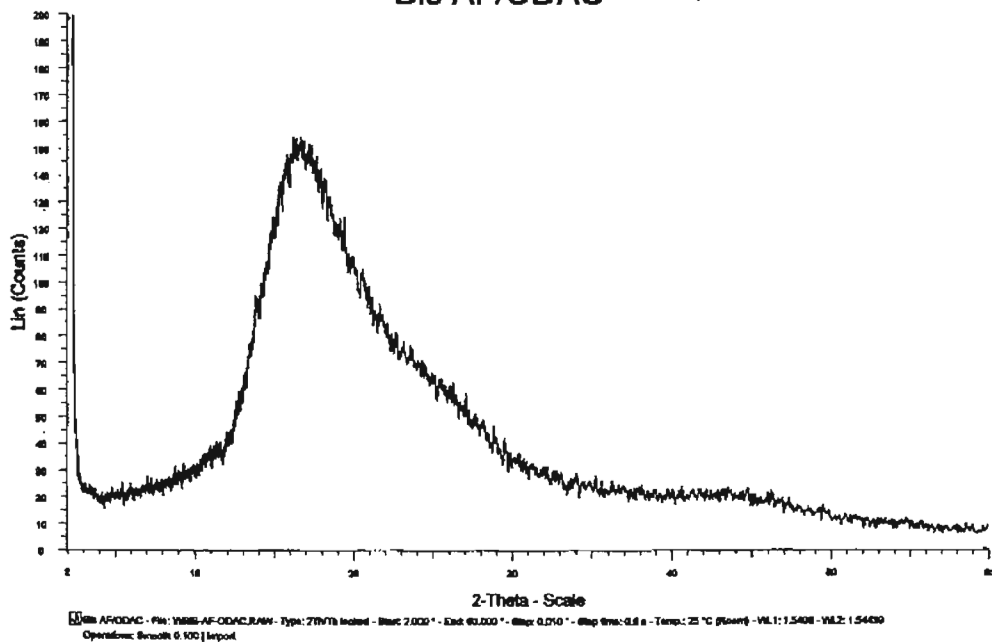


Fig. 2 Espectrograma de rayos -X del polímero Bis AF/ODAC tomado en una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ\text{-}60^\circ$. El halo del patrón de difracción indica que el polímero es amorfo

Bis O/6FDAC

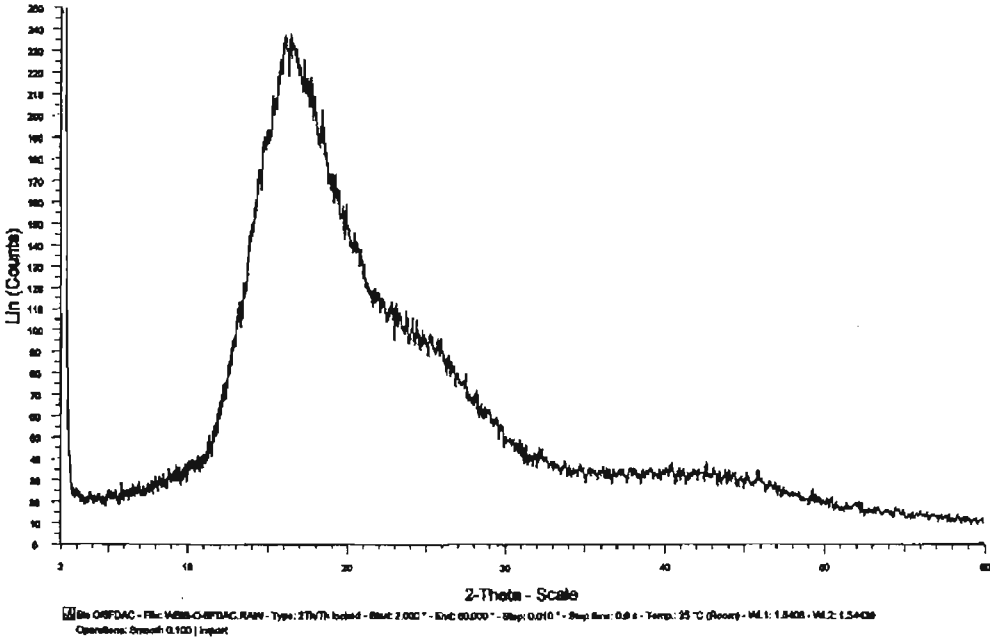


Fig. 3 Espectrograma de rayos -X del polímero Bis O/6FDAC tomado en una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ\text{-}60^\circ$. El halo del patrón de difracción indica que el polímero es amorfo

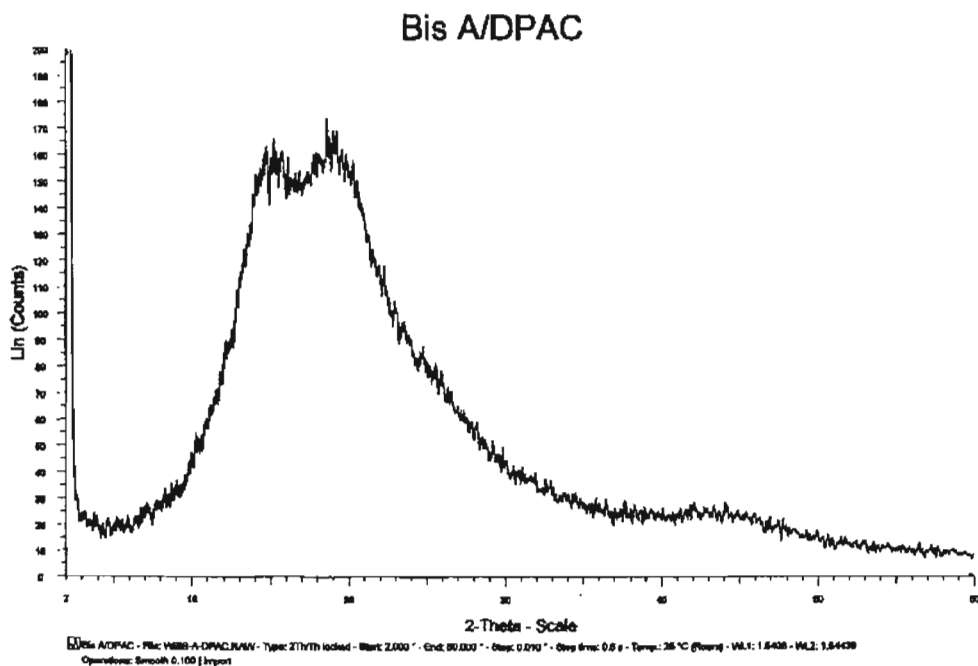


Fig. 4 Espectrograma de rayos -X del polímero Bis A/DPAC tomado en una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ\text{-}60^\circ$. El halo del patrón de difracción indica que el polímero es amorfo, con arreglos de corto alcance

Bis A/ODAC

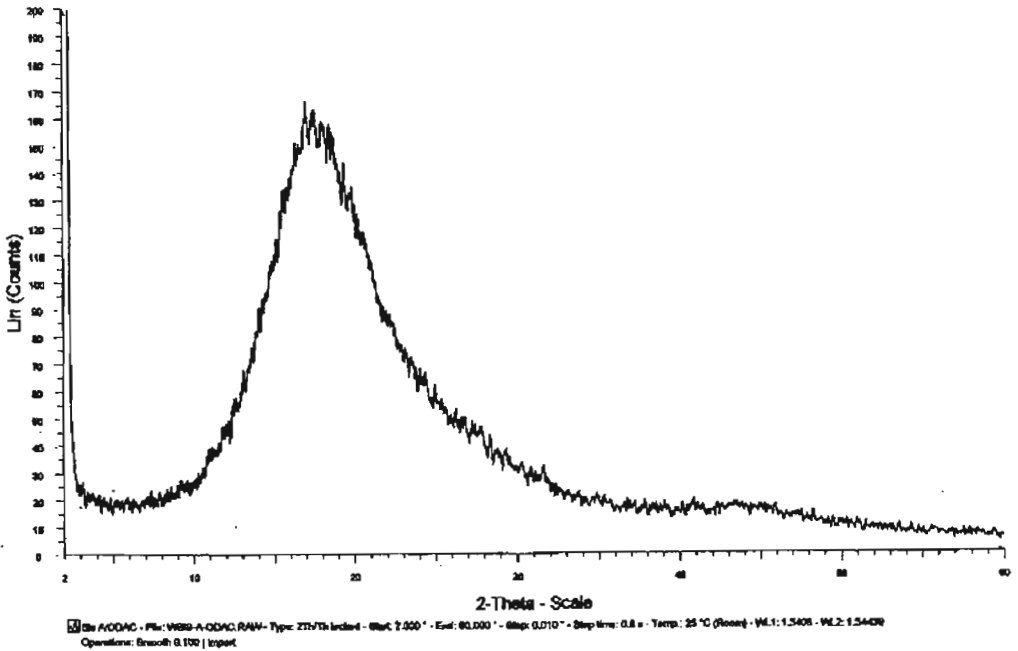


Fig. 5 Espectrograma de rayos -X del polímero Bis A/ODAC tomado en una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación CuK_α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ\text{-}60^\circ$. El halo del patrón de difracción indica que el polímero es amorfo

BIS O/DPAC

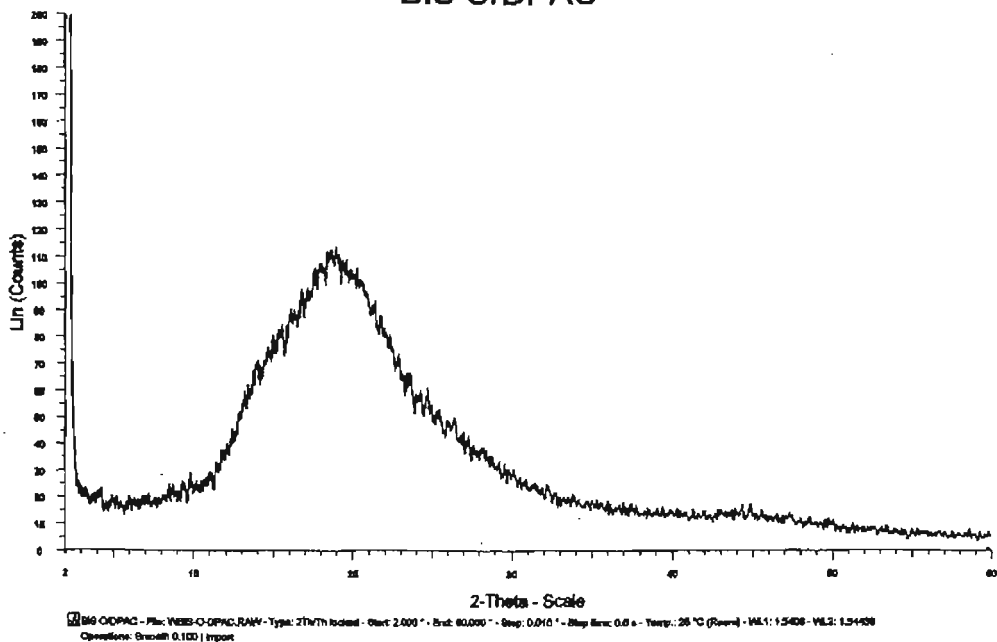


Fig. 6 Espectrograma de rayos -X del polímero Bis O/DPAC tomado en una unidad de Rayos-X Marca Bruker-axs Modelo D8-advance, a temperatura ambiente usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con monocromador de grafito. La velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ en un rango de $2\theta=2^\circ\text{-}60^\circ$. El halo del patrón de difracción indica que el polímero es amorfo