

# SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES INTERPENETRADAS (IPN's) QUE CONTIENEN COMPUESTOS DIACETILÉNICOS.

Fabiola Fraustro<sup>(1)</sup>, Gabriel Robledo<sup>(1)</sup>, Hugo de Alva<sup>(1)</sup>, Antonio Sánchez<sup>(2)</sup>

(1) Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz s/n, Col. Los Mangos.

(2) Instituto de Estudios Superiores del Sur de Tamaulipas, Carr. Tampico-Altamira Km.14.

## INTRODUCCIÓN:

Los estudios sobre redes poliméricas interpenetradas (IPN's) han sido de especial interés, debido a su facilidad de fabricación y sus aplicaciones. Se conocen aproximadamente 15 combinaciones de éstos en el mercado comercial, existiendo numerosas patentes y artículos publicados en revistas internacionales.

Cuando un polímero frágil se mezcla con un polímero elástico, se obtienen plásticos duros y elastoméricos reforzados dependiendo de las cantidades relativas de los dos polímeros.

Por otra parte, los diacetilenos (DA's) han adquirido interés desde que Wegner reportó la polimerización en estado sólido en 1969[1]. Esta polimerización es conocida como "polimerización topoquímica", y se considera como indicador de transición directa a partir de cristales de monómero a cristales de polímero sin un cambio significativo en la estructura cristalina[2]. Los DA's se convierten en su correspondiente cristal polidiacetilénico (PDA) mediante irradiación o calor. Cientos de DA's diferentes han sido sintetizados y la polimerización de algunos de éstos, han sido investigados ampliamente por muchos investigadores y se encuentran varios artículos en la literatura [3-6].

La fórmula general de los PDA's se muestra en la Fig. 1 como un modelo del sistema conjugado de electrones en una dimensión. Por su fórmula, se puede observar que son compuestos de gran interés y por lo tanto, se han realizado muchos estudios teóricos referentes a las propiedades ópticas no lineales (NLO) y se han publicado numerosos resultados en revisiones y monografías [7-9]. La aplicación de PDA's en óptica no lineal es uno de los tópicos más estudiados. Sin embargo, los estudios teóricos están muy lejos de la química de materiales. Esto es probablemente, debido a que no son fáciles de procesar.

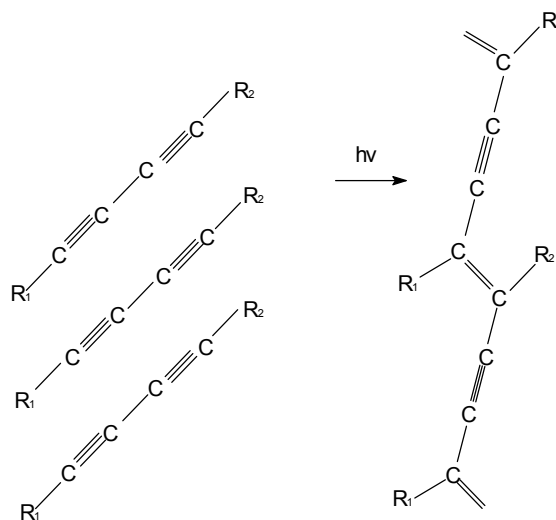


Fig. 1 Polimerización en estado sólido del diacetileno.

## PARTE EXPERIMENTAL:

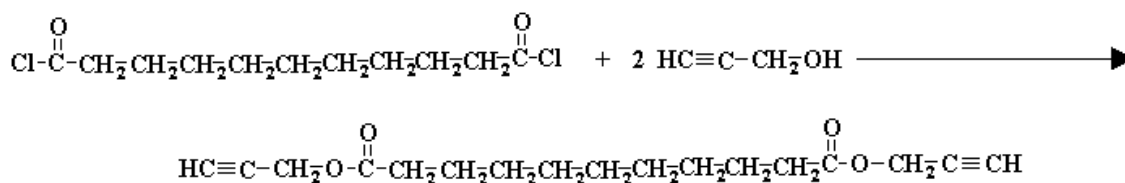
### Síntesis del monómero:

La síntesis del monómero sebacato de dipropargilo se llevo a cabo en un matraz balón de 500 ml, en el cual se depositan según la relación expresada arriba los mililitros de los reactivos, como solvente se utiliza el diclorometano (aprox. 150-200 ml.), se homogeniza la mezcla y se agrega trietilamina para atrapar el HCl como subproducto de la reacción. Esta reacción es llevada a cabo a temperatura y presión ambiente ya que es exotérmica, durante una hora con agitación constante.

Al llevarse a cabo se observa que se expiden vapores blancos (HCl), por lo que la reacción quedara terminada, en cuanto estos vapores cesan. El producto de la reacción precipita en el solvente como un sólido de color café claro. Este precipitado es recuperado el solvente colocándolo a evaporar en el rotavapor a una temperatura constante de 40° C durante 40 minutos aproximadamente, se seca lo que queda en el matraz en el desecador utilizando la bomba de vacío.

Posterior a la recuperación se le hacen lavados con acetona, para cerciorarnos de que el precipitado este limpio y sea eliminados todos los residuos del solvente esto se hace filtrando el precipitado en un matraz kitasato a vacío, de ser posible se repetirán de dos a tres lavados. Nuevamente es colocado en el desecador a vacío para eliminar la acetona por lo menos 8 horas.

### REACCION:



### Cristalización del diacetileno:

Transcurrido el tiempo de secado, la muestra es disuelta en 400 ml de hexano calentando suavemente y agitando para evitar la ebullición esto de 10 a 15 minutos. La solución es filtrada a través de un papel filtro # 40 para eliminar impurezas o residuos no solubles en el precipitado, posteriormente es puesto en el refrigerador para provocar un cambio gradual de temperatura y así poder cristalizar nuevamente el sebacato de propargilo el cual es filtrado una vez más y colocado en un frasco ámbar a vacío para utilizarlo en la polimerización en reacciones posteriores.

### Polimerización del diacetileno por acoplamiento oxidativo:

La polimerización por acoplamiento oxidativo se lleva a cabo en un matraz balón de 100 ml en donde se disuelven 3 gr. de sebacato de propargilo (cantidad que se ha observado reacciona mejor) en 8 ml de 1,2-diclorobenceno (ODCB) previamente destilado en presencia de agentes secantes para eliminar la humedad. La reacción se lleva a cabo a 70° C durante una hora utilizando dos catalizadores, el CuCl como catalizador y la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) como co-catalizador para activar el CuCl. En seguida se inicia el burbujeo de O<sub>2</sub> que debe ser constante y a flujo vigoroso. La reacción termina cuando se observa un incremento en la viscosidad de la solución. El producto es vertido en metanol acidulado al 10% con HCl, para que el polímero precipite y sean eliminados los residuos de catalizador. El polímero resultante se lava con metanol puro para eliminar el

ácido y por último el metanol es eliminado por filtración por gravedad y se seca a vacío. La consistencia presente en el polímero es un color amarillo, cuando ocurre la fotodegradación se torna a una coloración anaranjada.

Formación de la red interpenetrada con poliestireno:

En un matraz balón de 100 ml se diluye en 10 ml de ODCB, 1 gr. de poliestireno y 2 gr. de sebacato de propargilo, se homogeniza la mezcla, mientras se eleva la temperatura a 70 °C, al estar cerca la temperatura a este valor es agregada la TMEDA que es el activador del catalizador y a continuación el catalizador, la dilución muestra una viscosidad moderada conforme aumenta el tiempo de reacción, posterior a este paso se hace burbujear el gas O<sub>2</sub> con un flujo constante y vigoroso, La reacción termina cuando la viscosidad aumenta significativamente. Se hacen lavados en metanol acidulado al 10% en ácido clorhídrico, provocando la precipitación de nuestro producto e inmediatamente se continúa lavando con metanol puro para eliminar residuos de HCl. La consistencia de éste es de un color rosa violeta, por lo que se considera ocurre un entrecruzamiento en el diacetileno, ya que una de las características de estos compuestos es que cambian de coloración en su reticulación.

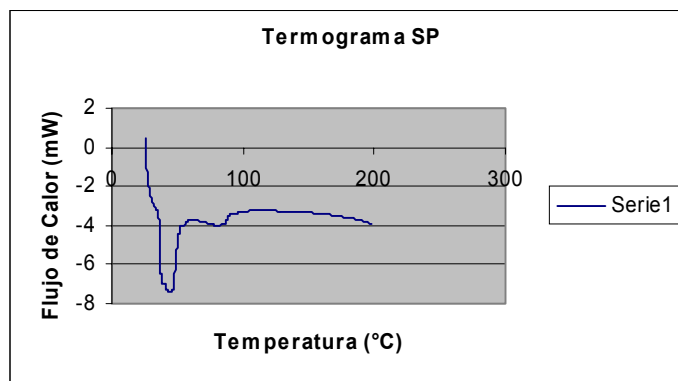
La reticulación propuesta podría ser la siguiente:



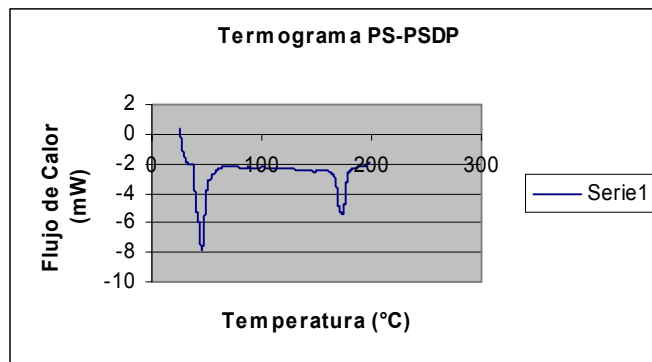
## RESULTADOS:

Se caracterizarán las muestras obtenidas mediante las técnicas de espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resonancia magnética nuclear (RMN).

Como avances se presentan los termogramas del monómero de sebacato de propargilo y de la red interpenetrada de polisebacato de dipropargilo con poliestireno.



**Fig. 2. Termograma del sebacato de propargilo.**



**Fig. 3 . Termograma de la red poliestireno-polisebacato de dipropargilo.**

### **BIBLIOGRAFÍA:**

1. G. Wegner, Z. Naturforschg. 24b, 824(1969).
2. R.H. Baughman and K.C. Yee, J. Polym. Sci., Macromo. Rev., 13, 219(1978).
3. H.J. Cantow, Advances in Polymer Science, Vol. 63, Polydiacetylenes, Springer-Verlag, Heilderberg(1984).
4. V.M Misin and M.I. Cherkashin, Russ. Chem. Rev., 54(6), 562(1985)
5. D. Bloor and R.R. Chance (Eds.), Polydiacetylenes, Martinus Nijihoff, Dordrecht(1985).
6. D.S. Chemla and J. Zyss(Eds.), Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 2, Academic Press, Orlando; FL(1987).
7. J.M. Andre, Chem. Rev. Am. Chem. Soc., 91, 843(1991).
8. J.L. Brédas and R. Silby (eds.), Conjugated Polymers, pp. 517-541, a Chapter by Kajzar and Messier, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1991).
9. G. Wegner, Makromol. Chem., 145, 85(1971).