

60



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
MATERIALES POLIMERICOS
NANOCOMPUESTOS CONTENIDO
METAL”

149262

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:

EDGAR ESPINOSA RODRIGUEZ



MEXICO, D.F.



SEMESTRES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2001.



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.

Jurado Asignado

Presidente: **Carlos Guzmán de las Casas**
Vocal: **Marco Antonio Uresti Maldonado**
Secretario: **Larissa Alexandrova Zarubina**
1er Suplente: **Alejandro Villalobos Hiriart**
2do Suplente: **Minerva Estela Téllez Ortíz**

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM



Asesor: **Larissa Alexandrova Zarubina**



Supervisor Técnico: **Enrique Martínez Sánchez**



Sustentante: **Edgar Espinosa Rodríguez**

Dedicado a:

A mi mamá Elvira Rodríguez de Espinosa:
Con todo el cariño que te tengo dedico este trabajo para ti, gracias por el amor que me
has demostrado siempre, eres el ser mas especial que conozco y conoceré.

A mi papá Felipe Espinosa Segundo:
Por todo el amor que me demuestras al preocuparte por mi persona, siempre estaremos
juntos en un proceso de crecimiento y aprendizaje continuo.

A mi hermana Susi:
Siempre contarás con mi apoyo y cariño incondicional asi como yo lo sé cuento con el
tuyo, te quiero mucho hermanita.

A mis abuelos Irene Segundo Rodríguez y Antonio Enedino Espinosa García:
Ustedes son los pilares de una gran familia de la cual mi persona forma parte, por ustedes
tengo el compromiso de ser mejor. Siempre los querré como mis padres.

A mis tíos Patricia Espinosa Segundo y Ramón Trujillo Díaz:
Yo también los quiero mucho, espero nunca decepcionarlos y poder seguir juntos
siempre, en las buenas y en las malas.

A mis primos Elda Patricia Trujillo Espinosa y Hugo Guillermo Trujillo Espinosa:
Con los que crecí y aprendí tanto, los quiero mucho. Espero siempre
estemos juntos los cuatro, de eso me encargaré yo por ser el mayor.

A mi tío Ángel Antonio Espinosa Segundo:
Por la fuente de inspiración que eres en mí para nunca
darme por vencido y luchar por conseguir siempre lo que quiero.

A toda mi familia que me ha hecho sentir siempre
un ser especial, con todos ustedes la vida tiene otro sabor.
Gracias.

Mayo 2001

Edgar

AGRADECIMIENTOS

A la *Dra. Larissa Alexandrova* por ayudarme a conseguir este objetivo y por darme la oportunidad de crecer académicamente, espero que siempre conserve su gentileza y buen humor.

Al *CONACyT* por el apoyo brindado para la realización de este trabajo con el proyecto "Síntesis y Caracterización de Materiales Poliméricos Nanocompuestos Contenidos Metal" con clave 27682U.

A la Facultad de Química por la formación que me brindó no solo profesionalmente, también a mi persona. Cuando estudias Ingeniería Química comienzas a vivir como Ingeniero Químico.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por dejarme formar parte del trabajo que en él se realiza.

Eugenia, no te imaginas cuanto aprendí contigo y de ti, eres una piedra angular en mi vida. Lo que tenemos es para siempre.

A todos mis amigos en la Fac. , por todos los momentos que vivimos, y por haber hecho mi paso por ella una gran experiencia inolvidable. Su amistad es un episodio en mi vida que se quedo en continuar.

A todos mis amigos del IIM, dejaron huella en mi en tantos momentos compartidos, siempre hay que ver al frente y avanzar. Nos encontraremos aya afuera más adelante.

A *Mario*[†], tu representas a los amigos que tuve en el pasado y tendré en el futuro, gracias por todas las experiencias que pasamos juntos. Siempre estarás presente, y la respuesta es sí, siempre haré solo lo que quiera hasta que me llegue la hora de rendir cuentas.

Al *Dr. Dmitri Likhatchev* por el apoyo que me brindó todo este tiempo y por el tiempo dedicado.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, por la noble acción que representa el educar a tu pueblo.

México, eres un país por el que vale la pena todo el trabajo del mundo.

INDICE GENERAL

	pag.
Introducción	1
Objetivos	4
Capítulo I	6
1. Antecedentes	7
1.1 Como surgieron los poli- <i>p</i> -xililenos.....	7
1.2 Estructura de los poli- <i>p</i> -xililenos y propiedades.....	8
1.3 Síntesis del poli- <i>p</i> -xilileno.....	12
1.3.1 Obtención del di- <i>p</i> -xilileno.....	13
1.3.2 El <i>p</i> -xilileno en el mecanismo de polimerización.....	15
1.3.2.1 Propiedades del <i>p</i> -xilileno.....	16
1.3.3 Mecanismo y cinética de polimerización.....	19
1.3.3.1 Cinética del proceso de crecimiento de los recubrimientos.....	19
1.3.3.2 Mecanismo de polimerización.....	21
1.3.4 Procesos de cristalización y polimerización.....	23
1.4 Estructura y modificaciones cristalinas.....	24
1.5 Copolímeros.....	29
1.5.1 Copolimerización a partir de DPX.....	30
1.5.2 Copolimerización de monómeros vinílicos.....	30
1.6 Aplicaciones.....	31
1.7 Cúmulo metálico.....	34
Capítulo II.	35
2. Desarrollo Experimental	36
2.1 Sistema de polimerización.....	36
2.2 Reactivos y material empleado.....	38
2.3 Descripción de la síntesis.....	39
2.4 Caracterización.....	40

Capítulo III.	43
3. Resultados y análisis de resultados.....	44
3.1 Resultados con magnesio.....	44
3.2 Resultados con plata.....	58
3.3 Resultados con manganeso.....	66
Capítulo IV.	74
4. Conclusiones.....	75
Referencias.....	79
Anexos.....	82

Simbología

IR	espectrofotometría de infrarrojo
UV-Vis	espectrofotometría de ultravioleta-visible
DSC	calorimetría diferencial de barrido
TGA	análisis termogravimétrico
SEM	microscopia electrónica de barrido
TEM	microscopia electrónica de transmisión
PX	<i>p</i> -xilileno
DPX	di- <i>p</i> -xilileno
PPX	poli- <i>p</i> -xilileno
benz.	benceno
Ag	plata
Mg	magnesio
Mn	manganeso
Parileno N	poli- <i>p</i> -xilileno
Parileno C	policloro- <i>p</i> -xilileno
Parileno D	polidicloro- <i>p</i> -xilileno
¹³ C RMN	resonancia magnética nuclear de carbono
RX	difractometría de rayos x
quin.	anillo en estado quinónico
nm	nanómetros
λ	longitud de onda
<i>D</i>	intensidad
$\Delta_{1/2}$	ancho de banda promedio
η	estiramiento axial
γ	flexión fuera del plano
δ	flexión en el plano
<i>h</i>	constante de Planck
ΔE	cambio de energía
ν	frecuencia de onda
M	metal

Introducción

*La vida no es sino una metáfora, una invención...
con que la muerte ¡¡también ella!! quiere engañarse*

Introducción

La industria en general, ha contado los últimos años con un aliado para cubrir las mas variadas necesidades de materiales que esta ha llegado a tener.

Los materiales poliméricos, que son muy útiles en un sinfín de aplicaciones en cualquier área, que van desde la industria del calzado con la aplicación de materiales como el cuero, para el forro del zapato, que es un polímero natural o el nylon, para las costuras, el cual es un polímero perteneciente a la familia de las poliamidas con grandes aplicaciones como fibra sintética, o los poliuretanos que se utilizan en las plantillas de los zapatos, hasta la industria de la electrónica, en las partes que forman un microchip como es el caso del recubrimiento de poliimida, que es un polímero con una alta resistencia térmica; la tarjeta donde está impreso el circuito que es de resina epoxi, el cable con que se conecta el reproductor de discos compactos protegido con poliisopreno que es un polímero perteneciente a la familia de los elastómeros, o la misma carcasa de este reproductor fabricada de poliestireno un conocido polímero vinílico.

Como se puede entender la variedad de usos es muy grande y cada una con el propósito de cumplir con las necesidades particulares de propiedades específicas y características que se tienen que cubrir.

El presente trabajo trata principalmente de una familia en particular, los **poli-p-xililenos**, que son polímeros reconocidos por sus buenas propiedades térmicas que permiten trabajar a temperaturas elevadas (alrededor de los 250°C) sin tener que preocuparse en degradaciones del material, y buenas propiedades de barrera, puesto que estas películas presentan una muy baja permeabilidad de oxígeno y vapor de agua, así



como de otros gases en general, mas adelante se presentará una tabla comparativa al respecto y se profundizará en estas ventajas.

El uso de estos polímeros es principalmente como recubrimiento, dado a las características que presentan y además la manera perfecta de cubrir superficies, debida a la forma de generar sus películas que es por deposición de vapores(CVD), cabe mencionar que esta familia de polímeros es la única en generarse industrialmente por este método, lo que permite crear un recubrimiento con un grosor muy uniforme sobre superficies complicadas y de difícil acceso.

Por último y como principal cualidad para este trabajo se puede mencionar que el *p*-xilileno al polimerizar por deposición de vapores en un sustrato logra ser modificado al adicionar sustancias al momento de la polimerización, los cuales al introducirse y formar parte de la matriz polimérica cambiarán sus propiedades, en el presente estudio se hará un análisis de estos cambios al introducir a la matriz polimérica cúmulos metálicos.

Para esto se tendrá como base el estudio de síntesis del polímero a realizar, que serán reproducidas y a la vez servirán para obtener una mejor comparación de propiedades obtenidas con la introducción de estos cúmulos.

Objetivos

*Busco una fecha viva como un pájaro
Busco el sol de las cinco de la tarde
La aguja del instantero recorrerá su cuadrante
Todo cabra en un instante y será posible acaso
Vivir después de haber muerto*

Objetivos

Con todo lo mencionado anteriormente a continuación se presenta un esquema de los objetivos que se plantean al inicio de este trabajo con un orden a desarrollar.

- Construcción de un reactor y sistema de polimerización de poli-*p*-xilileno siguiendo el método de síntesis desarrollado por Gorham W. F. publicado en 1967.
- Obtención de películas de polímero puro con el sistema construido para determinar condiciones de operación.
- Modificación al sistema de síntesis con el propósito de lograr introducir los vapores de los metales seleccionados a la cámara de polimerización.
- Producción de películas de poli-*p*-xilileno con plata, magnesio y manganeso a diferentes concentraciones de metal.
- Caracterización de estructura de películas generadas.
- Evaluación de propiedades térmicas de las películas obtenidas.
- Interpretación del comportamiento del nuevo material a partir de la estructura encontrada.



Antecedentes

*No hay nada frente a mí, solo un instante
rescatado esta noche, contra un sueño
de ayuntadas imágenes soñado,
duramente esculpido contra el sueño
arrancado a la nada de esta noche
a pulso levantado letra a letra,
mientras afuera el tiempo se desboca
y golpea las puertas de mi alma
el mundo con su horario carnicero,*

Antecedentes

1.1 Como surgieron los Poli-*p*-xililenos.

Los poli-*p*-xililenos son polímeros que tienen como unidad repetitiva al *p*-xilileno, el cual puede presentar diferentes sustituyentes o ninguno.

Llegar al proceso actual de producción de este polímero resultó un camino largo que comenzó en 1948 con la obtención de un polímero que tenía como propiedades densidad de 1.14 g/cm³, T_{fusión}=(375-425)°C y una T_{destrucción}=425°C por un proceso desarrollado por Szwarc [8], el cual consistía en la pirólisis de *p*-xileno a temperaturas entre 800°C y 1,000°C, el resultado fue un polímero con un peso molecular cercano a 12,000 y entrecruzado que provocaba una alta temperatura de solubilidad (aproximadamente a 270°C 10 horas en presencia de aire) y un hinchamiento anisotrópico en algunos disolventes.

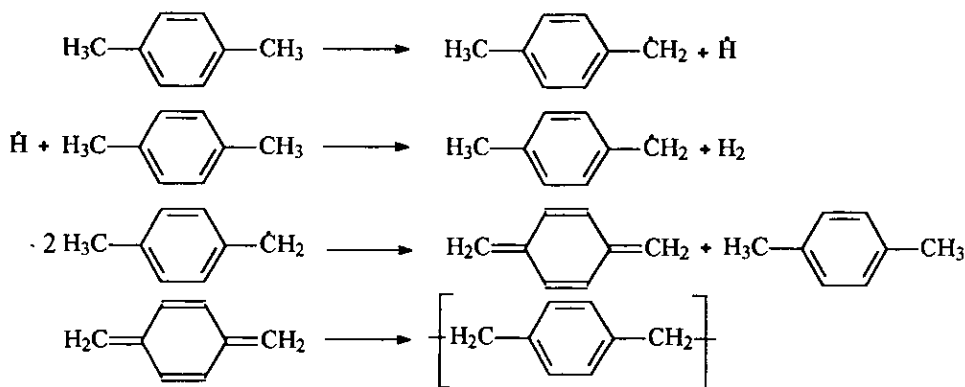


Figura 1.1.- Mecanismo propuesto para el proceso de Szwarc.

La desventaja principal del proceso eran las bajas conversiones que se tenían de alrededor del 12%, se siguió intentando el mismo proceso agregando catalizadores de metales de transición que aumentaron la conversión a un 19%, optándose por utilizar *p*-xililenos halogenosustituídos que permitieron la disminución de la temperatura de pirólisis hasta 760°C con un rendimiento del 20%. El siguiente paso fue el uso de anillos aromáticos con sustituyentes halogenados utilizando cobre como catalizador, el rendimiento aumento hasta un 90% pero el peso molecular del polímero disminuyó.

En 1967 se publica una patente de Gorham W. F. [6], en la cual presenta el proceso de obtención de películas de poli-*p*-xilileno (PPX) que se utiliza a la fecha. El

proceso presenta una conversión del 100% además de que no requiere catalizadores ni disolventes, obteniéndose recubrimientos totalmente uniformes durante la deposición de vapores monoméricos sobre un sustrato a temperatura ambiente, y además logrando manipular el grosor de la película que puede ir de centenas de Å a decenas de μm . Gorham, al estudiar los efectos de la temperatura de pirólisis del di-*p*-xilileno sobre la pureza del polímero obtenido, encontró que la mejor temperatura de trabajo fue de 600°C donde se obtenía un polímero libre de impurezas y sin entrecruzamientos, pero también encontró que a temperaturas de 400°C o 500°C se obtenían resultados similares tan solo con aumentar el tiempo de reacción.

Lo que sucede a grandes rasgos en el proceso de Gorham, es que el di-*p*-xilileno ó [2,2] paraciclófano (DPX) se descompone por pirólisis a vacío produciendo el monómero *p*-xilileno (PX) que es altamente reactivo, este al llegar al sustrato se condensa a temperatura ambiente y comienza a polimerizar.

El proceso de elaboración es al que se le conoce como “*Polimerización por deposición de vapores*”, cabe señalar que este método es el que se utiliza también en la industria, y que estos polímeros son los únicos obtenidos de esta manera y con una conversión del 100%. Este método de elaboración es el que hace al polímero interesante para aplicaciones como recubrimientos.

1.2 Estructura de los poli-*p*-xililenos y propiedades

Existe una gran variedad de DPX sustituidos, lo cual permite producir diferentes polímeros (PPXs) que presentarán propiedades diferentes [14].

Tabla 1. Temperaturas de deposición para diferentes DPX

Monómero	Temperatura de deposición crítica en °C	Polímero obtenido
<i>p</i> -xilileno	30	Poli- <i>p</i> -xilileno
2-metil- <i>p</i> -xilileno	60	Poli-metil- <i>p</i> -xilileno
2-etil- <i>p</i> -xilileno	90	Poli-etil- <i>p</i> -xilileno
2-cloro- <i>p</i> -xilileno	90	Poli-cloro- <i>p</i> -xilileno
2-acetil- <i>p</i> -xilileno	130	Poli-acetil- <i>p</i> -xilileno
2-ciano- <i>p</i> -xilileno	130	Poli-ciano- <i>p</i> -xilileno
2-bromo- <i>p</i> -xilileno	130	Poli-bromo- <i>p</i> -xilileno
dicloro- <i>p</i> -xilileno	130	Poli-dicloro- <i>p</i> -xilileno



Comercialmente solo se producen tres de estos polímeros, el Parileno N, Parileno C y Parileno D (nombres comerciales) que se obtienen respectivamente de los monómeros, del di-*p*-xilileno (DPX), dicloro-*p*-xilileno (DPXC) y tetraclorodi-*p*-xilileno (DPXD), cada uno con propiedades diferentes como se puede observar en las siguientes tablas de propiedades:

Tabla 2. Propiedades Eléctricas para Diferentes poli-*p*-xililenos

Propiedad	Parileno N	Parileno C	Parileno D
Resistencia Dieléctrica de tiempo corto, volts/mil a 1 mil	7000	5600	5500
Resistividad Volumétrica, 23°C, 50% RH, ohm-cm.	1017	6.00 E18	2.00 E16
Resistividad Superficial, 23°C, 50% RH, Ohms	1013	1014	5.00 E16
Constante Dieléctrica			
60 Hz	2.65	3.15	2.84
103 Hz	2.65	3.10	2.82
106 Hz	2.65	2.95	2.80
Factor de Disipación			
60 Hz	0.0002	0.020	0.004
103 Hz	0.0002	0.019	0.003
106 Hz	0.0006	0.013	0.002

Las cabezas de tabla presentan los nombres comerciales de nuestros polímeros.

Tabla 3. Propiedades de Superficie para Diferentes poli-*p*-xililenos

Polímero	Permeabilidad a Distintos Gases cm ³ -mil/100in ² -24 hrs.-atm. (23°C).						Transmisión de Vapor de Agua, g-mil/100in ² -24horas, 37°C-90% HR
	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	Cl ₂	
Parileno N	7.7	39.2	214	795	1,890	74	1.6
Parileno C	1.0	7.2	7.7	13	11	0.35	0.5
Parileno D	4.5	32	13	1.45	4.75	0.55	0.25

Los procesos de producción de cada uno de estos polímeros tienen características diferentes tales como temperaturas de sublimación de los dímeros y temperaturas de pirólisis. También para cada uno de estos existe la temperatura máxima de substrato a la que se puede observar el crecimiento de la película polimérica. A temperaturas más altas no se observa formación de la película. Esta temperatura es la llamada temperatura de



deposición crítica y es diferente para cada uno de los polímeros que se pueden obtener como se observa en la Tabla 1.

Como se puede observar es notable la diferencia de propiedades para cada caso, pero una propiedad que nos puede ayudar a cuantificar la magnitud de esta diferencia es la temperatura de fusión que se muestra en la siguiente tabla, el cambio en esta propiedad nos puede determinar la temperatura máxima de trabajo a la que nuestro polímero se puede exponer sin riesgo de comenzar una descomposición.

Tabla 4. Propiedades Mecánicas para Diferentes poli-*p*-xililenos

Propiedad	Parylene N	Parylene C	Parylene D
Resistencia a la tensión, psi.	6,500	10,000	11,000
Resistencia de cedencia, psi.	6,100	8,000	9,000
Elongación de ruptura, %	30	200	10
Elongación de cedencia, %	2.5	2.9	3
Densidad, g/cm ³	1.11	1.289	1.418
Coefficiente de Fricción			
Estático	0.25	0.29	0.33
Dinámico	0.25	0.29	0.31
Absorción de Agua, % en 24 horas	<0.01	<0.06	-
Indice de Refracción, n _D 23°C.	1.661	1.639	1.669
Temperatura de fusión, °C.	440	280	> 350
Coefficiente de Expansión Lineal, (10 ⁵ / °C)	6.9	3.5	-
Conductividad Térmica, A 25 °C (watts/(metro)(K))	0.120	0.082	-

Es importante señalar que los polímeros presentan una buena solubilidad en solventes orgánicos específicos, y algunos de estos con grandes sustituyentes muestran buena solubilidad a temperatura ambiente en disolventes tradicionales como tetracloroetano y cloroformo. Esta solubilidad de los polímeros es una señal de su muy probable estructura lineal y de que no presentan entrecruzamientos [22].

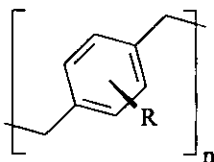


Figura 1.2.- Esquema general para diferentes di-*p*-xililenos sustituidos.

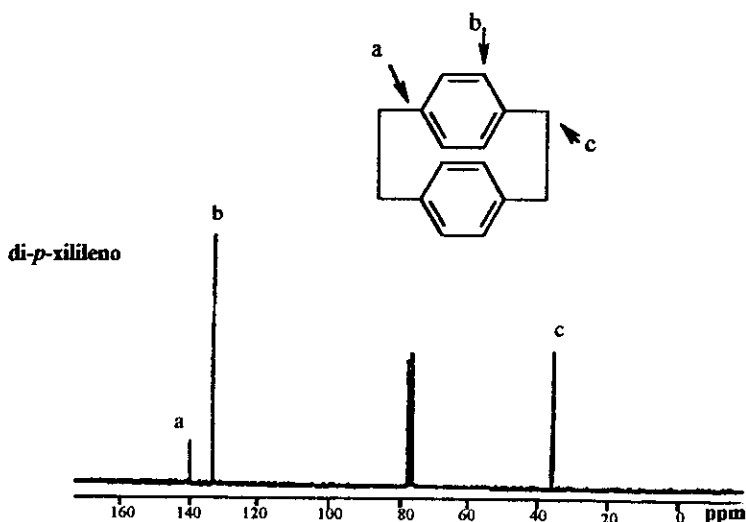
Tabla 5. Disolventes para distintos poli-*p*-xilileno en función del sustituyente

R	T _{fusión} en °C	Solubilidad	
		Disolvente	T _{solubilidad} en °C
H	440	Bifenilcloruro	250
Cl	270-280	α -metilnaftaleno	200
Cl ₂	310-330	α -metilnaftaleno	200
Br	245-255	α -metilnaftaleno	180
C ₂ H ₅	180	Tetracloroetano	150
C ₃ H ₇	180-190	Tetracloroetano	150
C ₄ H ₉	125-130	Cloroformo	25
COCH ₃	190-195	α -cloronafteno	100
COC ₂ H ₅	165-170	Tetracloroetano	150
COC ₃ H ₇	100	Cloroformo	25
COOCH ₃	200-210	Tetracloroetano	150
CN	210	α -cloronafteno	200
CH ₂ C ₆ H ₅	125	Cloroformo	25

La letra R representa el grupo que está sustituido en el anillo aromático del poli-*p*-xilileno.

Recientes estudios, de análisis de resonancia magnética nuclear de Carbono-13 (¹³C RMN) de diferentes PPXs obtenidos por el método de Gorham, han comprobado que las cadenas del polímero no presentan entrecruzamientos.

En la figura se muestran los espectros de ¹³C RMN encontrados en la literatura, obtenidos para el di-*p*-xilileno y el poli-*p*-xilileno respectivamente. No se observa en el espectro del PPX picos que indiquen la existencia de entrecruzamientos. Las bandas marcadas con asteriscos pueden deberse a la presencia de carbonos finales en las cadenas, pero no son atribuibles a cadenas entrecruzadas [17].



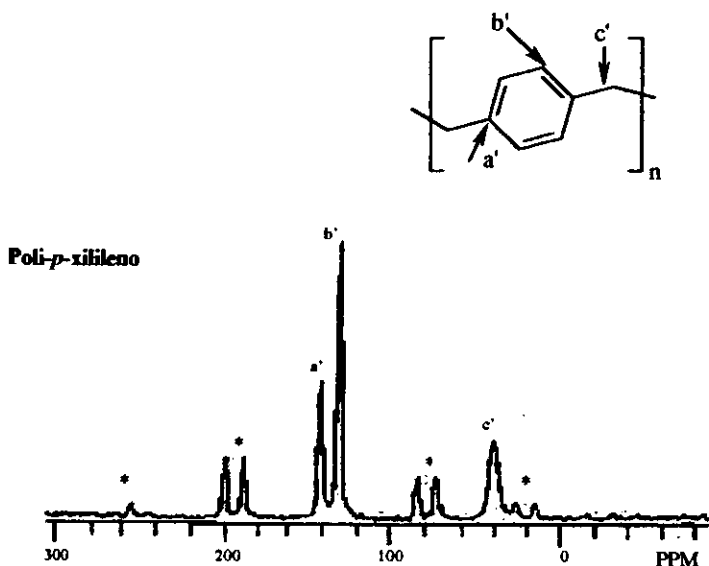


Figura 1.3.- Espectros de Resonancia Magnética Nuclear del di-*p*-xilileno y poli-*p*-xilileno.

En el espectro del poli-*p*-xilileno se logran observar solamente bandas atribuidas a los enlaces C-H y C-C del anillo de benceno y de la cadena principal.

1.3 Síntesis del Poli-*p*-xilileno

Además del método de Gorham existen otros métodos para la obtención de PPXs que se utilizan en la actualidad y que se mencionan a continuación.

La electrosíntesis del *p*-xileno es otro método por el cual se logra obtener PPX, aunque por esta técnica solo se obtiene un rendimiento del 5 al 10%. También se puede obtener PPX por una técnica llamada condensación de Wurtz [9], que parte del α,α' -dicloro-*p*-xileno en presencia de sodio metálico utilizando como disolvente dioxano, se obtiene un polímero de bajo peso molecular de aproximadamente 6,000, con muchas ramificaciones por lo cual sus propiedades físicas y mecánicas no son buenas, además el método presenta un rendimiento de entre el 80-90%.

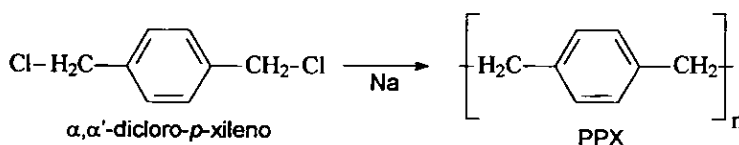


Figura 1.4.- Polimerización por método de Wurtz.

Por último se mencionará la síntesis por reducción electroquímica de derivados dihalogenados del xileno, utilizando un cátodo de plomo o mercurio y un ánodo de carbón, se han reportado conversiones de hasta un 95% pero se obtienen polímeros con un alto nivel de entrecruzamiento.

Se puede decir que son varias las técnicas para la obtención de PPX, aunque la única técnica utilizada actualmente debido al polímero que se obtiene con mejores propiedades, es la técnica de deposición de vapor desarrollada por Gorham W. F., la cual además ofrece las ventajas de una buena conversión, temperaturas de pirólisis moderadas, ausencia de productos secundarios y el no uso de disolventes.

1.3.1 Obtención del di-*p*-xilileno

Para llegar a producir los polímeros primero hay que obtener el reactivo que es el dímero.

Para formar el di-*p*-xilileno se siguen en el ámbito industrial, dos formas de síntesis, la obtención por pirólisis directa del *p*-xileno y la eliminación de Hofmann [23]. Ambas coinciden en generar el *p*-xilileno con un flujo controlado en un medio de dilución, para disminuir la conversión al polímero y favorecer la conversión al dímero. La obtención por pirólisis directa consiste en una deshidrogenación por pirólisis del *p*-xileno en fase vapor a 950°C, al final se convierte en DPX cuando se enfría por inmersión en *p*-xileno.

El esquema de síntesis es el siguiente:

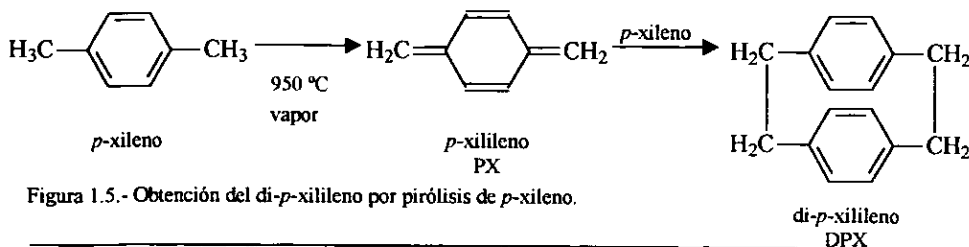


Figura 1.5.- Obtención del di-*p*-xilileno por pirólisis de *p*-xileno.

Por eliminación de Hofmann, se utilizan condiciones menos drásticas pues el dímero se genera por medio de una eliminación de 1,6-Hofmann de una amina del hidróxido de *p*-metilbenziltrimetilamonio en presencia de una base, obteniendo conversiones del 50% en presencia de inhibidores de la polimerización como la fenotiazina.

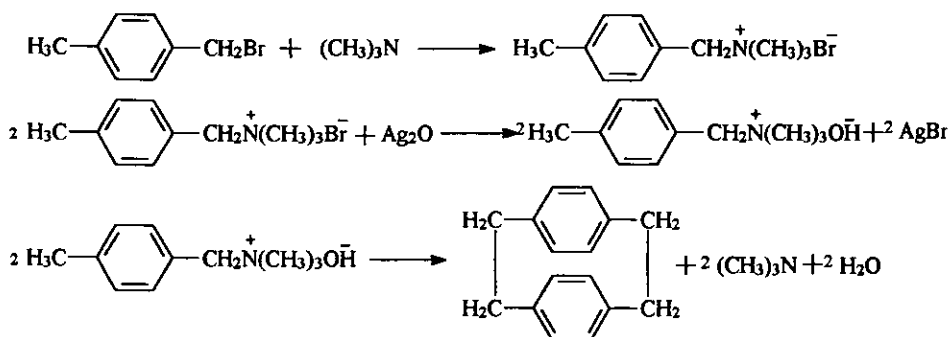


Figura 1.6.- Síntesis del DPX por eliminación de Hofmann.

Entre los dímeros existentes para la polimerización, se encuentran una gran variedad de especies cloradas que se obtienen a partir del DPX, cabe señalar que la cloración se realiza sobre el anillo aromático obteniéndose mezclas desde uno hasta con cuatro cloros insertados (cloro DPX, dicloro DPX, tricloro DPX y tetracloro DPX) además de mezclas de todos los posibles isómeros.

En el caso del cloro DPX y el dicloro DPX, preparados por cloración del DPX, se obtienen mezclas complejas en las cuales la distribución de homólogos en el monómero resultante es considerablemente menor. Por esto el cloro DPX, cuando es pirrolizado, produce monocloro PX, el cual es acompañado por cantidades considerables de PX y dicloro PX. El polímero resultante, el parileno C, en consecuencia contiene un promedio de un cloro por unidad repetida. Sin embargo, contiene cantidades significativas tanto de unidades no cloradas como dicloradas.

Al final se obtiene siempre una mezcla del *p*-xileno, el di-*p*-xileno y del poli-*p*-xileno, donde el dímero se purifica por medio de una recrystalización en xileno. Para las

especies cloradas, lo que se hace es que al final se purifica con el fin de remover posibles restos insolubles y dímeros en los que el cloro se haya insertado en los carbonos alifáticos.

Todos los DPX se encuentran como sólidos cristalinos y presentan una solubilidad limitada en hidrocarburos, por medio de Rayos X se ha encontrado que los anillos aromáticos de la molécula de DPX se encuentran uno sobre otro lo que provoca una deformación de las longitudes de enlace y de los ángulos.

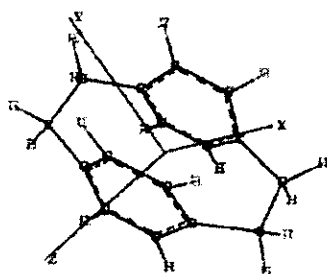


Figura 1.7.- Estructura de la molécula de di-*p*-xilileno mostrando deformaciones de longitudes y ángulos.

1.3.2 El *p*-xilileno en el mecanismo de polimerización.

Se ha comprobado la existencia del *p*-xilileno como paso intermedio en el mecanismo de obtención del poli-*p*-xilileno al presentarse la ruptura de los enlaces $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ en la pirólisis del DPX produciendo el monómero PX.

Otra evidencia del PX, se encuentra citada [14] con el experimento de cuando el dímero acetil-di-*p*-xilileno es pirolizado, es posible aislar dos diferentes productos poliméricos: poli(acetil-*p*-xilileno) y poli-*p*-xilileno. Si solo tuviera lugar el rompimiento de uno de los dos enlaces $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ dentro del DPX, se obtendría un copolímero de acetil-*p*-xilileno con *p*-xilileno.

♦ La simulación de la molécula de di-*p*-xilileno de la Figura 1.7 se realizó con la herramienta CHEMWINDOW@SPECTROSCOPY, Saffier Suite de BIO-RAD Laboratories.

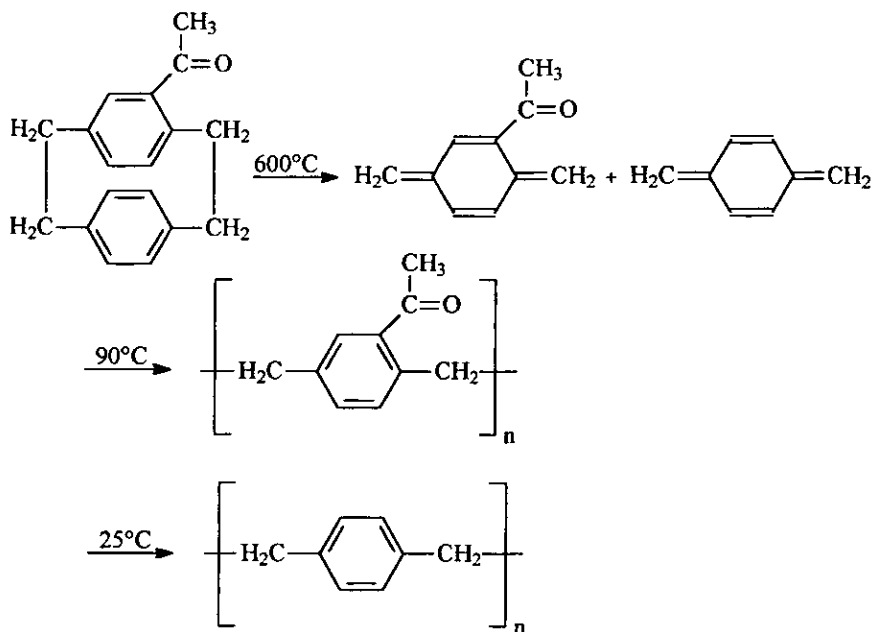


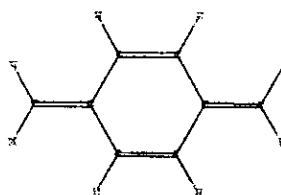
Figura 1.8.-Polimerización de DPX's asimétricos.

Este rompimiento simétrico de la molécula de DPX también se puede dar en presencia de radiación UV o durante procesos de plasma, el polímero obtenido por este método se cita en la bibliografía [14], que presenta un espectro de IR, donde se pone en evidencia un aumento de ramificaciones que provocan también un aumento de cadenas cruzadas, además de obtenerse un polímero con bajo peso molecular.

1.3.2.1 Propiedades del *p*-xilileno

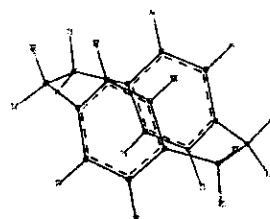
Se han realizado cálculos teóricos de la estructura del PX con los cuales se ha logrado determinar el tipo de estructura, encontrándose que en el estado basal la molécula presenta una estructura plana tetraolefínica diamagnético (singulete), mientras que en el estado excitado posee una estructura de tipo benzoica birradical (triplete) Figura 2.8.

Átomo 1	Átomo 2	Longitud	Tipo
C	C	1.337	Doble
C	C	1.337	Doble
C	C	1.39448	Sencillo
C	C	1.39559	Sencillo
C	C	1.3955	Doble
C	C	1.3956	Sencillo
C	C	1.3942	Sencillo
C	C	1.39428	Doble
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo
H	C	1.08	Sencillo



Estado Excitado

Átomo 1	Átomo 2	Longitud	Tipo
C	C	1.505	Sencillo
C	C	1.505	Sencillo
C	C	1.39419	Aromático
C	C	1.3939	Aromático
C	C	1.39405	Aromático
C	C	1.39388	Aromático
C	C	1.394	Aromático
C	C	1.39388	Aromático
H	C	1.09	Sencillo
H	C	1.09	Sencillo
H	C	1.09	Sencillo
H	C	1.09	Sencillo
H	C	1.09	Sencillo
H	C	1.09	Sencillo
H	C	1.084	Sencillo
H	C	1.084	Sencillo
H	C	1.084	Sencillo



Estado Basal

Figura 1.9.-Estructura química del PX en estado basal y excitado.

Entre estas dos estructuras solo se encuentra una diferencia energética de 12 kcal/mol, al evaluar las valencias libres en los átomos de carbono de los grupos metilo para las dos formas se encuentra que estas son semejantes a las que presenta el radical bencil, y las evaluadas para los átomos de carbono dentro del anillo son semejantes a las de los compuestos aromáticos tales como el bifenil. Es decir que la molécula en su estado basal es extremadamente reactiva siendo ciertamente fácil la adición de radicales libres a los grupos metilo.

A continuación se presenta el espectro de infrarrojo (IR), que se obtuvo mediante la captura de vapores de PX en ventanas de KRS-5 en vacío a temperaturas de nitrógeno líquido, (-196°C) para detener la polimerización de esta molécula tan activa, en este



espectro se puede comprobar la estructura olefínica del PX, además existen análisis de RMN del PX en THF a -180°C y de resonancia de spin de electrones (ESR) a -190°C .

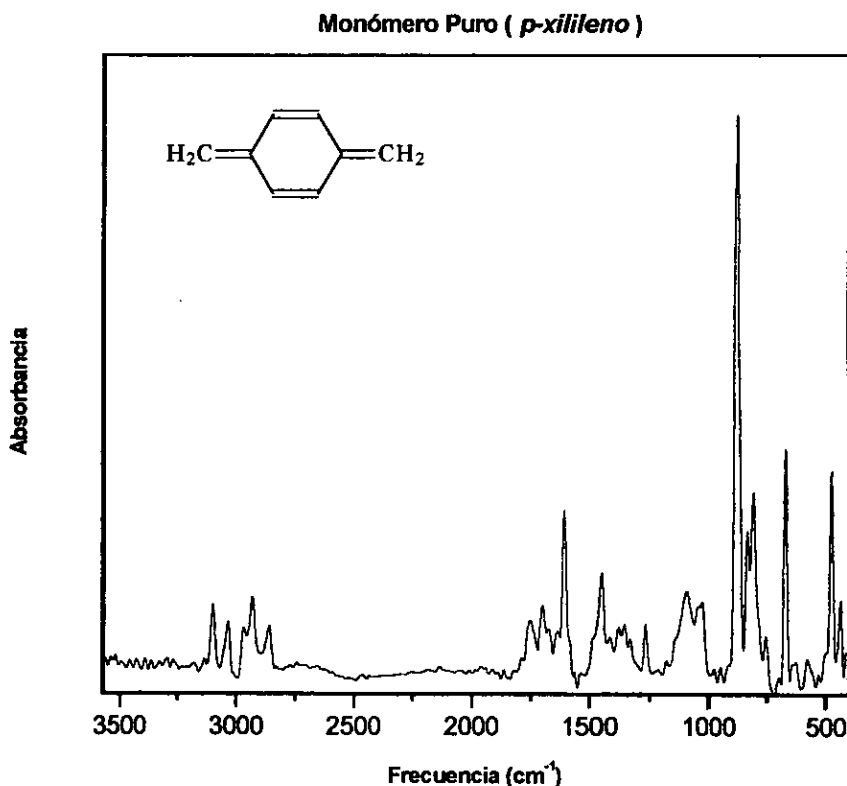


Figura 1.10.- Espectro de Infrarrojo del *p*-xilileno.

También existen estudios por difracción de electrones a alta temperatura en fase gaseosa donde se ha verificado que la estructura carbónica es básicamente olefínica.

Ha todo esto se puede agregar que el PX depositado a temperaturas de nitrógeno líquido polimeriza espontáneamente cuando se calienta a una temperatura de aproximadamente -100°C , además de que también polimeriza en soluciones diluidas a -78°C bajo radiación UV tan suave como $\lambda=360\text{ nm}$. Aun así existen reportes [14], de PX's que son estables como el $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetracloro-*p*-xilileno que forma cristales de aguja

estables a -10°C , otro ejemplo es el percloro-*p*-xilileno que es estable a temperaturas superiores a la temperatura ambiente y no polimeriza.

Esto hace notar que la introducción de sustituyentes aceptores de electrones en el anillo bencénico o en los grupos metileno reduce la reactividad de los *p*-xililenos hasta el grado de evitar la polimerización del mismo, debido a estados de menor energía encontrados por estos grupos funcionales adicionados a la molécula de PX.

1.3.3 Mecanismo y Cinética de Polimerización

El mecanismo de crecimiento de los PPX presenta un aspecto adicional muy interesante para su estudio, ya que este involucra además un proceso de cristalización y transporte al momento de generar las películas del polímero. El PPX además de esto presenta un comportamiento polimórfico del cual se hablará después.

1.3.3.1 Cinética del proceso de crecimiento de los recubrimientos.

El mecanismo de polimerización de los PPX sigue el modelo del mecanismo de radicales libres, estudios cinéticos al respecto [16], indican que la rapidez de polimerización depende tanto de la temperatura del sustrato donde se depositan las películas así como de la presión parcial del monómero en la fase gaseosa.

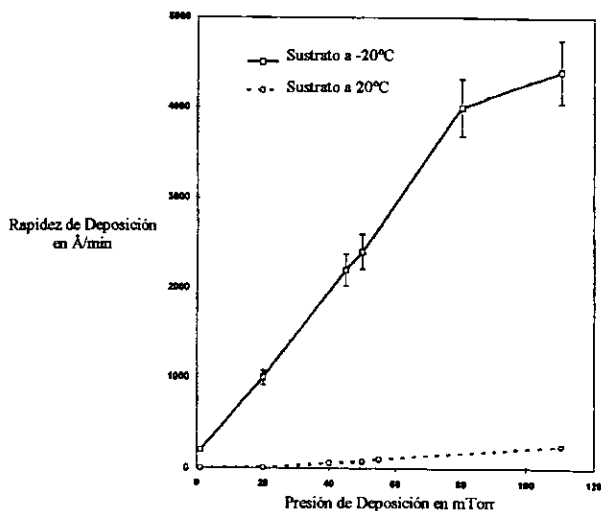


Figura 1.11.- Gráfica de Rapidez de crecimiento de cubrimiento contra presión de sistema a 20 y -20°C .

Se ha demostrado que la rapidez de crecimiento del recubrimiento depende de la temperatura del sustrato y que es proporcional a la presión parcial del monómero en la fase gaseosa de la cámara de polimerización al cuadrado, siguiendo la relación:

$$g = kp^2$$

Donde k es la constante de rapidez de polimerización en $\text{Å}/(\text{min}\cdot\text{mmHg}^2)$ y p es la presión parcial del monómero en la fase gaseosa medida en mmHg. Esta ecuación es válida para el intervalo de rapidez de polimerización de 100 a 250 $^{\circ}\text{A}/\text{min}$.

Para el intervalo de -50°C a 50°C , otro grupo de investigación [16] determinó que la constante de velocidad de reacción sigue la ecuación:

$$\log k = (1.36 E03/T) - 5.0$$

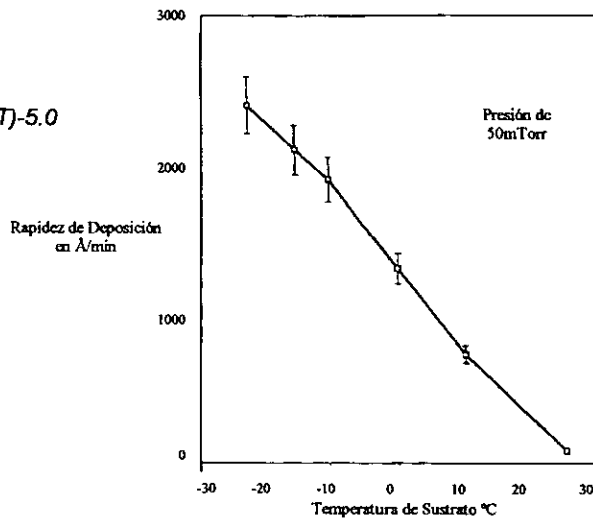


Figura 1.12.- Gráfica de crecimiento de recubrimiento contra temperatura de sustrato.

Donde T es la temperatura del sustrato en Kelvin y k es la constante de rapidez de reacción, esta ecuación es válida si la rapidez de reacción esta dada en $\text{Å}/\text{min}$.

A todo esto, al hacer el cálculo de la energía de activación del proceso de crecimiento del recubrimiento polimérico, se encuentra un valor de -6.22 Kcal/mol [22], donde el signo negativo del valor se puede interpretar como que la rapidez del crecimiento del recubrimiento disminuye al aumentar la temperatura del sustrato.

1.3.3.2 Mecanismo de Polimerización

Como cualquier otro proceso de polimerización por radicales libres se puede explicar con el modelo de las tres etapas básicas: iniciación, propagación y terminación, así se tienen:

Iniciación

En este paso, dos moléculas de PX reaccionan para formar un dímero birradical, el cual ha perdido la conjugación de los dobles enlaces.

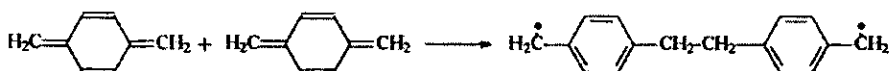


Figura 1.13.- Primera reacción de Iniciación.

El calor de formación de este intermediario se ha determinado en 16.1 kcal/mol, superior a los de los monómeros iniciales [22]. Esto indica que este paso no está favorecido energéticamente y que se destruyen más dímeros de los que se forman. Esto sumado a la concentración de la fase vapor impide que la polimerización se inicie en esta fase, debido a esto es necesario que el monómero gaseoso se transporte hasta la superficie del sustrato para comenzar a formar una película al ser adsorbido el dímero birradical.

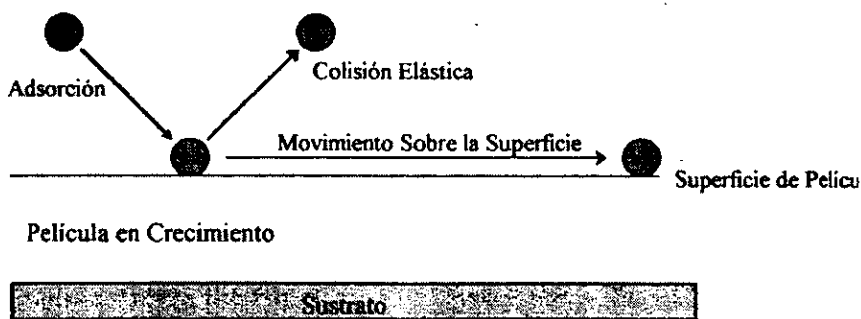


Figura 1.14.- Esquema de la etapa de iniciación.

Una vez que la concentración aumenta en el sustrato, los dímeros birradicales aceptan la unión de otra molécula de monómero formando trimeros birradicales que son más estables y que realmente inician la polimerización. Por tanto el orden de la etapa de

iniciación es tres, consumiéndose tres moléculas de monómero por cada unidad de repetición que se forme en el polímero.

Propagación

Ya en este paso de la polimerización el mecanismo de difusión juega un papel importante. Después de que el PX se condensa sobre el sustrato, se absorbe y crea una nueva fase entre la fase gas y la superficie exterior del sustrato.

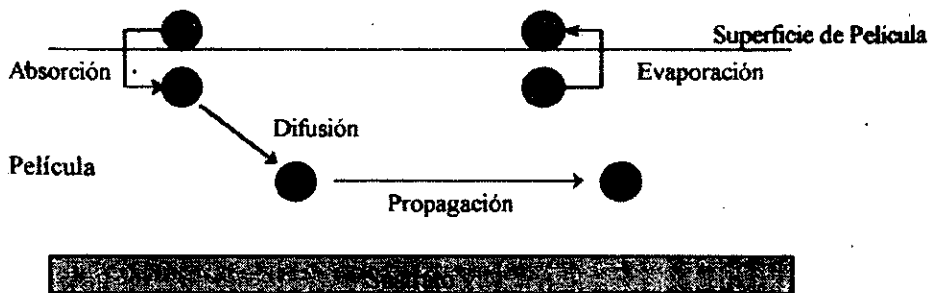


Figura 1.15 Esquema de la etapa de propagación.

En esta fase el PX se difunde y reacciona para la formación de los intermediarios que darán origen al polímero y provocarán el aumento de grosor de la misma. Sin embargo es necesario un flujo mínimo de monómero que se transporte de la fase gaseosa a la superficie del sustrato, para que la polimerización se realice y el recubrimiento aumente su grosor.

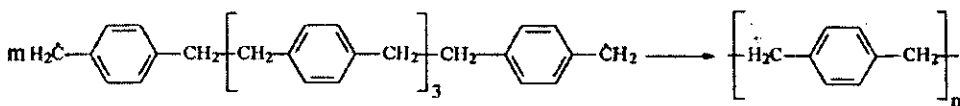


Figura 1.16.- Reacción de propagación.

La evidencia experimental muestra que el flujo neto de monómero es mucho menor que el calculado por medio de la teoría cinética (por dos o tres órdenes de magnitud), lo cual indica que hay moléculas de monómero que después de un tiempo de permanecer en la fase en crecimiento, vuelven a evaporarse antes de reaccionar. Por esto se puede decir que el proceso de polimerización ocurre físicamente como un polímero que presenta dos fases, una parte en la cual hay monómero disuelto y otra en crecimiento donde se efectúa la polimerización.

Dada la estrecha relación de la polimerización con el mecanismo de difusión, estos no pueden estudiarse por separado y no ha sido posible establecer un valor para la energía de activación (E_a) de este paso. Hasta el día de hoy solo se han obtenido valores de E_a de polimerización de PX y uno de sus derivados en soluciones líquidas, los valores encontrados han sido 8.7 y 8.8 kcal/mol respectivamente. Estos valores son mas altos que los encontrados para otras polimerizaciones que se efectúan por el mecanismo de radicales libres, tal como la del estireno (7.25 kcal/mol). Es probable que los valores de E_a para cada PX sea menor y la razón de obtener un valor más alto es la diferencia de concentración del monómero en la solución y en el polímero en crecimiento. Por estudios de fotopolimerización de PX a bajas temperaturas se obtuvieron valores de E_a mucho menores para este paso de 1.5 kcal/mol en la región de -143°C a -173°C .

Es conveniente hacer notar que controlando la temperatura de deposición o la presión parcial del monómero, el consumo del mismo durante esta etapa puede ser mucho mayor que en la etapa de iniciación con lo que se obtienen polímeros de peso molecular más alto. Por tanto estos dos son los parámetros que se usan para controlar las propiedades del polímero sintetizado.

Terminación

No hay datos publicados acerca del mecanismo de terminación. Se considera que la polimerización en fase sólida impide las recombinaciones inter e intramoleculares de los centros activos, por tanto las cadenas terminan con centros aún activos y la terminación de la polimerización se debe a que estos centros activos ya no pueden entrar en contacto con el monómero lo que provoca que la fase en crecimiento desaparezca. Esto se ha corroborado por datos que indican la existencia de centros paramagnéticos en polímeros recién preparados, $0.5-0.1 \text{ E-}03 \text{ mol radical/mol}$ de unidades repetidas en el polímero.

1.3.4 Procesos de cristalización y polimerización.

Dada la dificultad que hay para distinguir los procesos de absorción, polimerización y cristalización durante la obtención de polímeros cristalinos ha llamado mucho la atención y se han fomentado diversos estudios para entender el fenómeno y proponer un mecanismo que lo explique.



Kubo y Wunderlich [13] estudiaron el proceso de cristalización durante la polimerización de los PPX a diferentes temperaturas de la fase gaseosa. El intervalo de estudio fue de -196°C a 200°C . Ellos propusieron dos tipos de mecanismos que podrían explicar las estructuras encontradas en los PPX del proceso de Gorham. El primero era que la polimerización ocurría antes de la cristalización y el segundo que estos son procesos simultáneos. De sus experimentos pudieron llegar a proponer el mecanismo:

1. En primer lugar el monómero se adsorbe en el sustrato.
2. Rápida iniciación de la polimerización debido a la alta disponibilidad del monómero.
3. Antes de terminar la polimerización la cristalización da comienzo, vía nucleación intramolecular en cadenas dobladas.
4. El crecimiento de los cristales ocurre a una velocidad determinada por la temperatura superficial del sustrato.

Se observó también que al exceder la temperatura de transición vítrea (T_g) de estos polímeros, la velocidad del proceso de cristalización aumenta y la del proceso de polimerización disminuye. A temperaturas cercanas a -190°C , se tiene que el monómero que se deposita sobre el sustrato no polimeriza y es adsorbido como tal, al comenzar a calentar el sustrato los procesos de polimerización y cristalización que llegan a ser simultáneos.

1.4 Estructura y Modificaciones Cristalinas

Los PPX representan a una de las familias más interesantes de los polímeros aromáticos, además de las características únicas que presentan en términos de su síntesis, también por el polimorfismo que presentan algunos de estos, comportamiento del cual ya se hizo mención anteriormente.

Estos polímeros son reconocidos por su alto nivel de cristalinidad, pero esta cristalinidad va a estar en función del grupo sustituyente que presente el anillo bencénico, en este sentido el poli-*p*-xilileno y sus derivados halogenados tienen el nivel más alto de cristalinidad que se ha medido cercano al 60%, mientras que existen casos como el poli-*p*-xilileno que a temperatura ambiente es amorfo.

Los PPX pueden presentar dos tipos de arreglos cristalinos, una celda monoclinica reconocida como modificación cristalina α y una celda unitaria hexagonal conocida como modificación cristalina β .

Por estudio térmico de estos arreglos cristalinos y caracterización por difracción de Rayos X (WAXS) [24], se ha encontrado una relación entre estas fases, el polímero puede presentar una transición de la fase α a la fase β cuando se calienta a 230°C , pero esta transición es irreversible, a continuación se muestran los espectros de WAXS correspondientes para cada modificación.

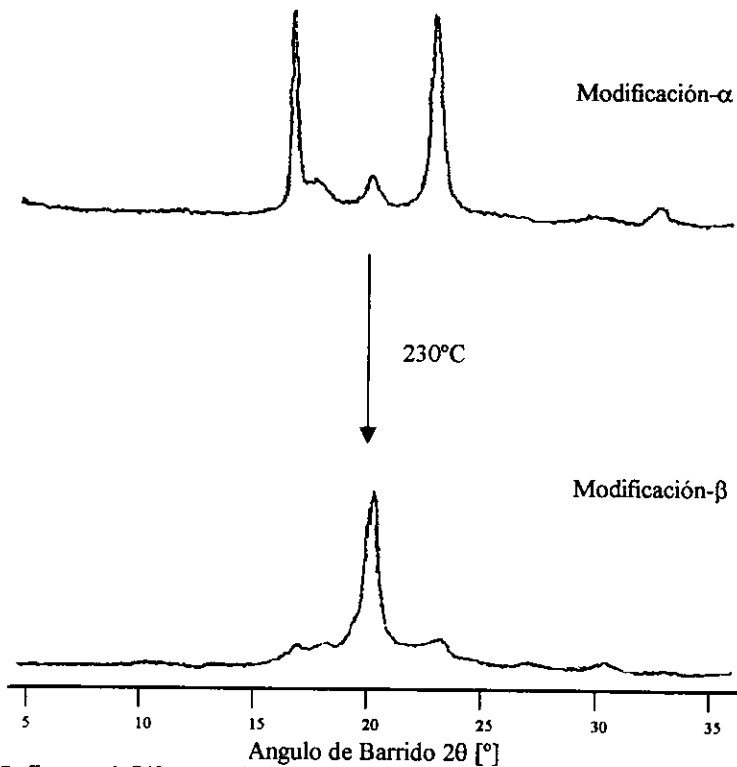


Figura 1.17.- Espectro de Difractometría de Rayos X para las Fases α y β .

En el caso de la estructura monoclinica α , sus dimensiones correspondientes son $a = 5.92\text{\AA}$, $b = 10.64\text{\AA}$, $c = 6.55\text{\AA}$ y $\beta = 134.7^\circ$. Cada una de estas celdas se encuentra formada por dos unidades de repetición centradas en la base y presenta una densidad de 1.18g/cm^3 [23]. Los anillos se encuentran paralelos entre sí y el ángulo entre planos de anillos y el grupo metilo es de 90° .

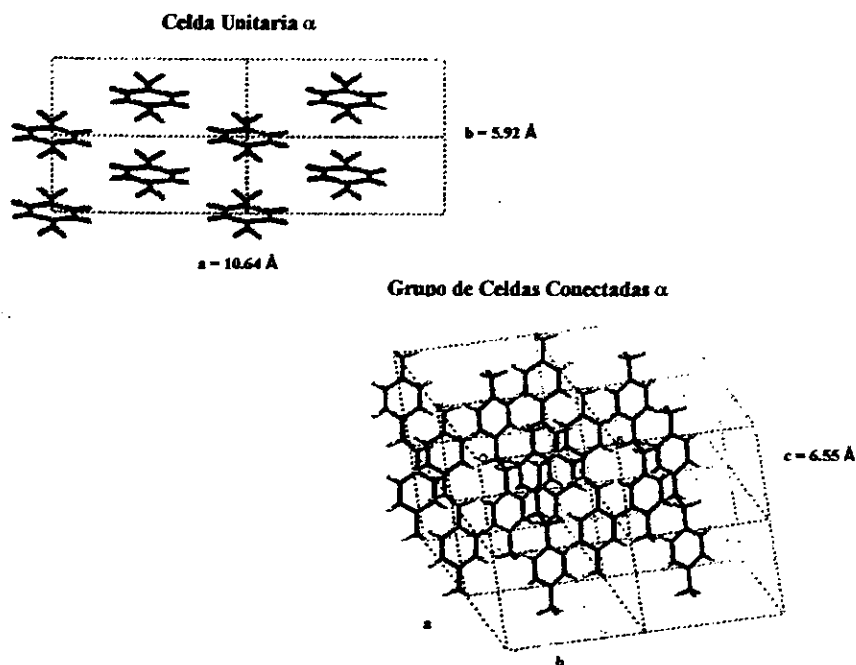


Figura 1.18.- Esquema de las Celdas α -PPX.

Los cristales β presentan una estructura diferente a la fase α , esta es trigonal con las dimensiones de celda $a = 20.52\text{\AA}$, c (correspondiente al eje de la cadena) $= 6.58\text{\AA}$, y un ángulo $\gamma = 120^\circ$, la celda esta constituida por 16 unidades de repetición y presenta una densidad de 1.158g/cm^3 [23].

Para la forma β además hay evidencia de presentar polimorfismo, existen una forma β_1 y otra β_2 , estas transiciones siguen el orden $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_2$ y ocurren por una rotación en las cadenas sobre su propio eje provocadas por un aumento en la temperatura. A diferencia de la transición $\alpha \rightarrow \beta$ que es irreversible, estas transiciones son reversibles.

También se puede observar estas transiciones por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), existen resultados de grupos de investigación al respecto observando lo mostrado en el espectro de la siguiente página.

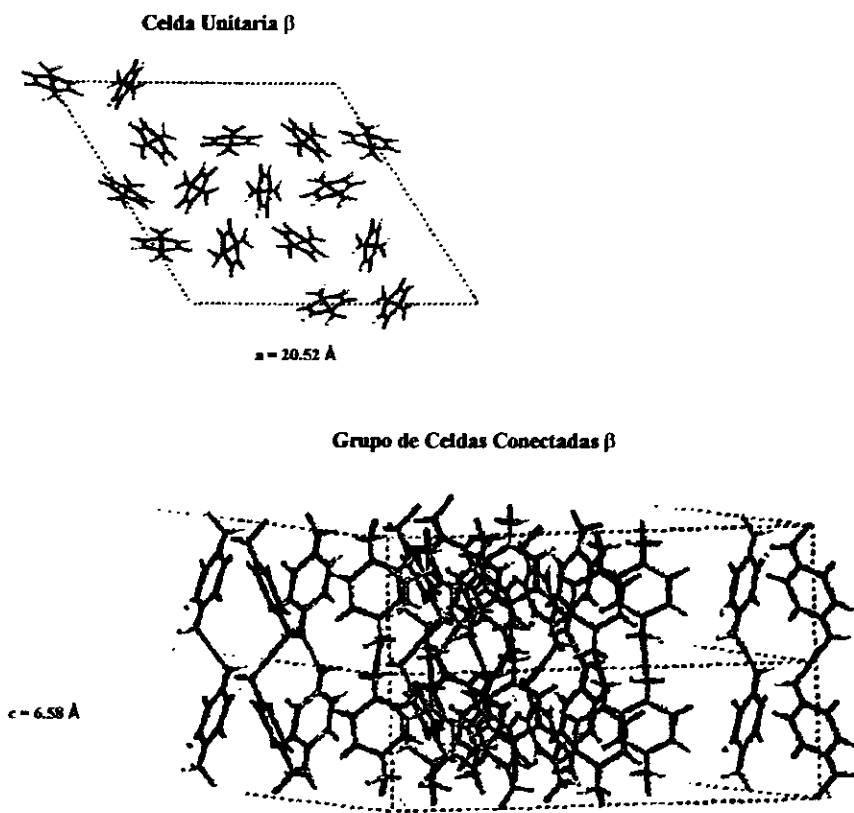


Figura 1.19.- Esquema de Estructura β -PPX.

Las figuras que se mostraron anteriormente, fueron generadas en un simulador de moléculas, utilizando los parámetros de las celdas como ángulos y longitudes de enlace que se encuentran reportados en la literatura [23].

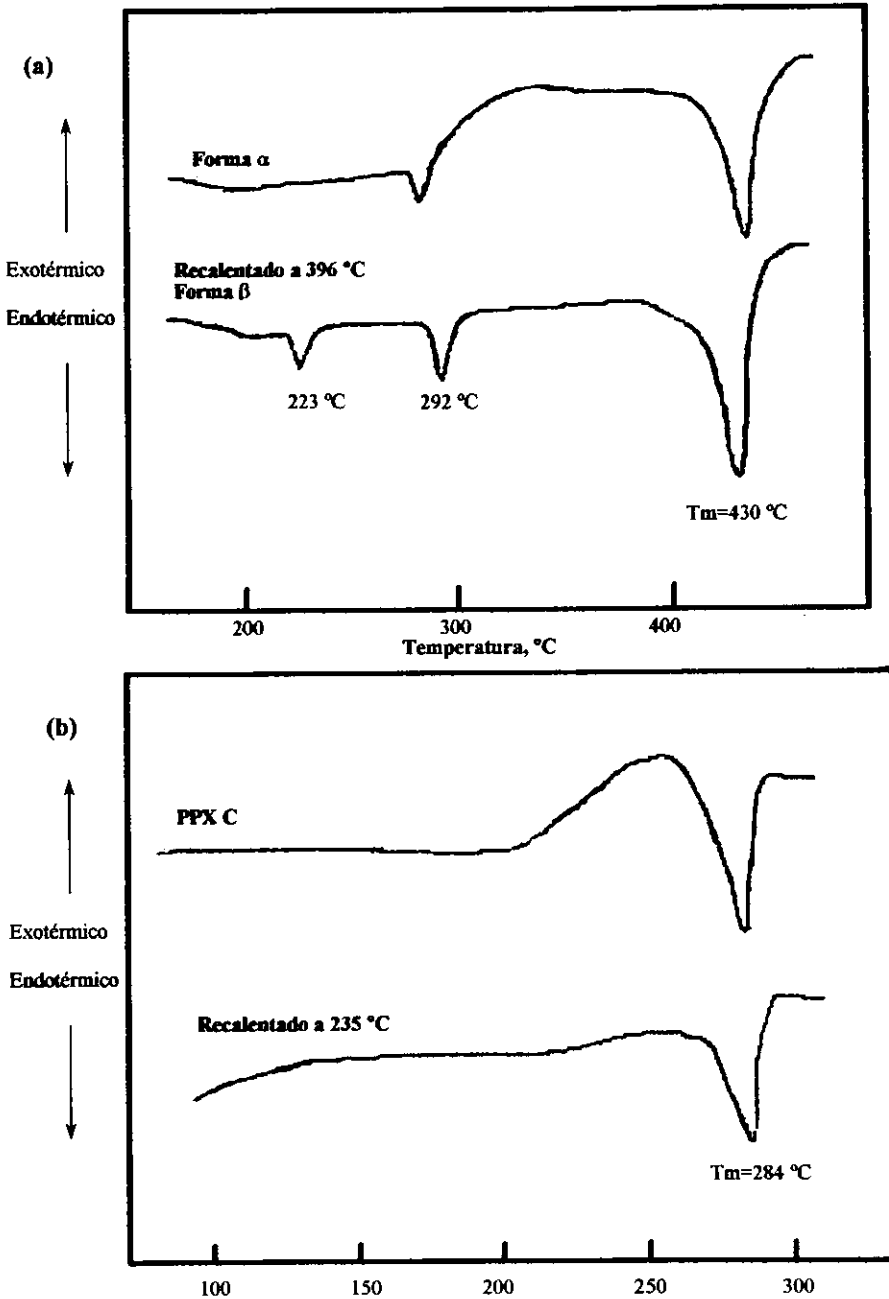


Figura 1.20.- Análisis DSC; (a) PPX cambio de α -a β -PPX; (b) PPX C no existe transición.

Este estudio de DSC realizado por Isoda [15] revela dos comportamientos diferentes para el polímero, en el primer caso al partir de una estructura inicial α , se observa una transición a 285°C que se concluyó representaba una transición de la fase α a la fase β_2 , esta fase β_2 se reveló en el segundo análisis donde a partir de un polímero con la fase β que se consiguió con un calentamiento previo arriba de 398°C presenta dos transiciones, una a 223°C que se identificó como transición β a β_1 y una segunda transición a 292°C que se identificó como una transición β_1 a β_2 , al presentarse esta transición a un valor de temperatura semejante a la del primer experimento se consideró la primera como una transición α a β_2 .

La última transición observada es provocada por la fusión del polímero. En resumen las transiciones que se observan y sus valores termodinámicos se presentan a continuación:

Cristal α a baja temperatura

671 K	$\Delta H = 6.5 \text{ kJ / mol}$
	$\Delta S = 12.6 \text{ J / K mol}$

Cristal β a alta temperatura

733 K	$\Delta H = 10.0 \text{ kJ / mol}$
	$\Delta S = 14.3 \text{ J / K mol}$

Fusión seguida de descomposición

Cristal β a baja temperatura

496 K	$\Delta H = 5.0 \text{ kJ / mol}$
	$\Delta S = 9.9 \text{ J / K mol}$

Cristal β_1 a alta temperatura

565 K	$\Delta H = 1.5 \text{ kJ / mol}$
	$\Delta S = 2.7 \text{ J / K mol}$

Cristal β_2 a alta temperatura

733 K	$\Delta H = 10.0 \text{ kJ / mol}$
	$\Delta S = 14.3 \text{ J / K mol}$

Fusión seguida de descomposición

1.5 Copolímeros.

Existen diversos ejemplos en la literatura de copolímeros de PX, pero éstos se pueden clasificar en copolímeros sintetizados a partir de DPX con diferentes sustituyentes y en copolimerización de monómeros vinílicos.

1.5.1 Copolimerización a partir de DPX.

Cuando se habla de la síntesis de copolímeros a partir de DPX se refiere a la obtención de copolímeros a partir de monómeros que se pirolizan por separado o juntos, además del caso de partir de DPX asimétricos, y en casos especiales obtener un copolímero diferente con tan solo variar la temperatura de deposición.

Como principales características de estos, se ha observado que los copolímeros obtenidos de tal manera son lineales y que presentan buena solubilidad en solventes orgánicos, además de tener una alta transparencia y ser amorfos con puntos de fusión bajos.

Un ejemplo encontrado en la literatura al respecto [14], es el que se presenta a continuación:

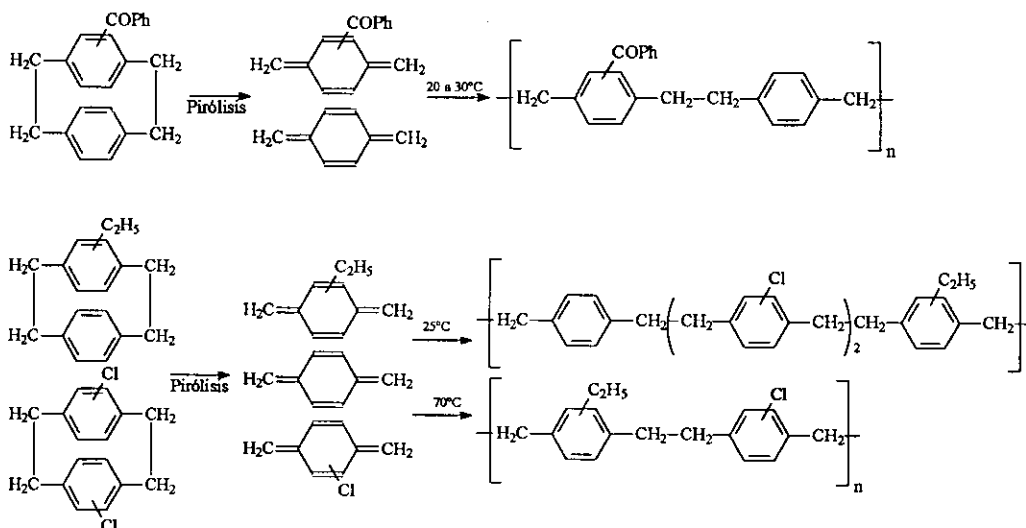


Figura 1.21.-Esquema de síntesis de copolímeros.

1.5.2 Copolimerización de Monómeros Vinílicos.

La manera de producir este tipo de copolímeros tiene como tarea principal la adición de los monómeros vinílicos en fase gaseosa en la zona de deposición, esto hace que la obtención de estos copolímeros sea difícil debido a la alta reactividad de los intermedios en la reacción de propagación, impidiendo que la composición del comonómero sea alta. Con todo esto existen ejemplos de este tipo de copolimerización

donde se han resuelto estos problemas por la elección del comonomero adecuado y por el control de la temperatura de deposición.

El mejor ejemplo de copolimerización por este método es el que presenta el anhídrido maleico, en el cual se ha encontrado por estudios [14], una concentración de monómeros vinílicos del 35% a temperaturas de deposición de 25°C a 30°C, obteniéndose una estructura de un copolímero en bloques, por otro lado se observó que este copolímero aumenta su volumen en acetona, cloroformo y soluciones alcalinas. La temperatura de transición vítrea reportada para este copolímero fue de 98°C.

El esquema de obtención se presenta a continuación:

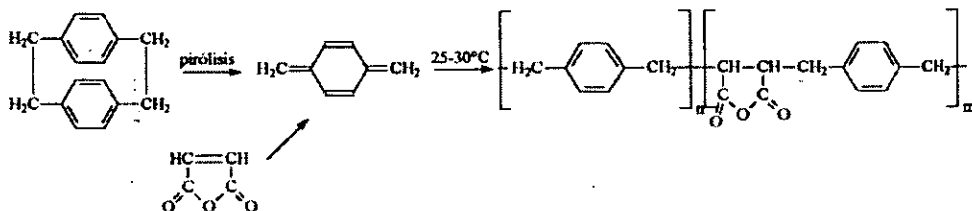


Figura 1.22.- Esquema de obtención de copolímeros de PPX's con monómeros vinílicos.

En otro caso cuando se utilizó de comonomero estireno la temperatura de deposición registrada fue menor de -80°C, obteniéndose películas frágiles y opacas. Los copolímeros sintetizados presentaron un carácter amorfo.

1.6 Aplicaciones.

Entre los polimeros que se utilizan para generar recubrimientos están las poliamidas, las poliimidas y los silicones, que pueden llegar a presentar problemas de cobertura uniforme en superficies complicadas. La Figura 1.23 esquematiza mejor la ventaja de cobertura de la generación de películas poliméricas por deposición de vapores:



Figura 1.23.- Esquema de comparación de diferentes procesos de recubrimientos.

Esta imagen representa claramente las ventajas de la generación de películas poliméricas por deposición de vapores, este proceso presenta condiciones especiales de trabajo, las cuales serán más fáciles de explicar después de presentar el esquema del proceso [14], el cual se encuentra en la Figura 1.24.

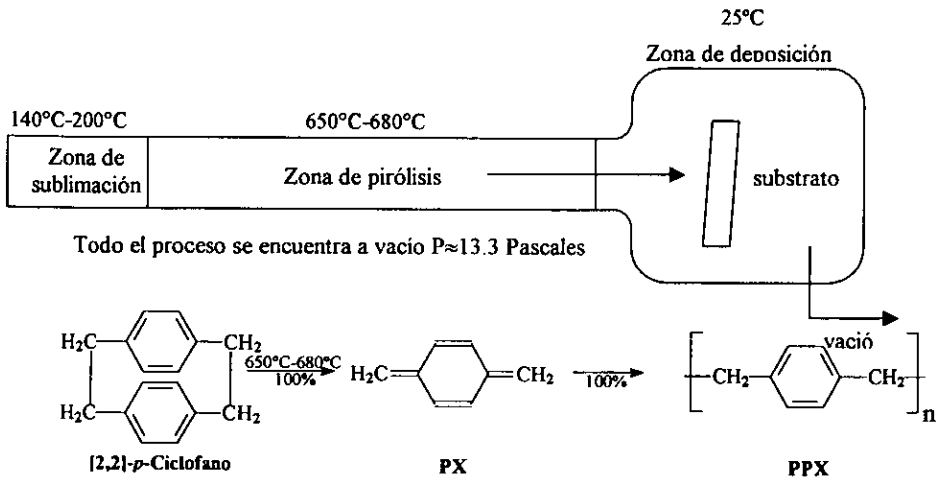


Figura 1.24. Esquema del proceso de producción y deposición del PPX

Como se puede observar en el esquema de la Figura 1.24, el proceso de producción se realiza en una cámara a condiciones de alto vacío y manejándose las diferentes temperaturas en cada zona del reactor mencionadas anteriormente, siendo también de mucha importancia las condiciones en que se debe de encontrar el sustrato donde se deposita la película para obtener los resultados deseados y realizar la caracterización requerida, de estos detalles se hablará mas adelante.

A continuación se presentan unas tablas comparativas de algunas propiedades del poli-*p*-xilileno con otros polímeros que también son aplicables como recubrimientos [21].

Tabla 6. Propiedades Generales de Materiales Utilizados para Recubrimiento

Propiedades	Poli-p-xilileno	Epóxidos	Siliconas	Uretanos
Punto de Fusión °C	440	curado	curado	~170
Coefficiente de Expansión Lineal a 25°C (E05 (°C) ⁻¹)	6.9	4.5-6.5	25-30	10-20
Conductividad Térmica a 25°C (E04 cal/(cm*s*°C))	3.0	4-5	3.5-7.5	5.0
Calor Especifico a 20°C (cal/g*°C)	0.20	0.25	-	0.42
Módulo de Young (psi)	350,000	350,000	900	1,000-10,000
Esfuerzo a la Tensión (psi)	6,000-11,000	4,000-13,000	800-1,000	175-10,000
Índice de Refracción n_D^{25}	1.661	1.55-1.61	1.43	1.50-1.60
Densidad (g/cm ³)	1.10-1.12	1.11-1.40	1.05-1.23	1.10-2.50
Absorción de Agua (% en 24 hrs.)	<0.01	0.08-0.15	0.12	0.02-1.50
Constante Dieléctrica				
60 Hz	2.65	3.5-5.0	2.7-3.1	5.3-7.8
1 KHz	2.65	3.5-4.5	2.6-2.7	5.4-7.6
1 MHz	2.65	3.3-4.0	2.6-2.7	4.2-5.2

Las propiedades de barrera para recubrimientos son de gran importancia y puede ser un criterio de selección del material por el uso que se le vaya a dar al recubrimiento.

Tabla 7. Propiedades de Barrera de Materiales Utilizados para Recubrimiento

Polímero	N ₂ (cm ³ (STP)*mil)/(100in ² /dia*atm)	O ₂	CO ₂	H ₂	Vapor de Agua a 90% HR y 37°C (g*mil/100 in ² *dia)
Poli-p-xilileno	7.7	39	214	540	1.5
Epóxidos	4	5-10	8	110	1.79-2.38
Siliconas	-	50,000	300,000	45,000	4.4-7.9
Uretanos	80	200	3,000	-	2.4-8.7

1.7 Cúmulo metálico

Es obvio pensar que las propiedades que se les exigen a los materiales, son cada vez más específicas y extremas conforme pasan los años, los polímeros son un claro ejemplo. Es por eso que se buscan día a día nuevos materiales o modificaciones de los existentes, para encontrar nuevas y mejores características. El trabajo presente es un claro ejemplo de esto, este trabajo propone la modificación del poli-*p*-xilileno, al cual se le busca cambiar sus propiedades, mediante la adición de cúmulos metálicos.

Los cúmulos son agregaciones de átomos de un metal en específico con propiedades diferentes a las que presentaría el metal como identidad o como un solo átomo del mismo. Algunas de las aplicaciones de estos son como catalizadores por las propiedades que presentan o también en la electrónica y la óptica.

La obtención de cúmulos metálicos se hace por dos grandes rutas, por dispersión del metal o por la agregación de átomos, siendo de nuestro interés el método de agregación de átomos.

La técnica consiste básicamente en la vaporización del metal a altas temperaturas, los vapores se alimentan por una boquilla a una cámara a vacío, donde por medio del método de deposición de vapores metálicos, los vapores al salir se depositan en el sustrato formando los cúmulos, el tamaño del cúmulo dependerá del tiempo de exposición del sustrato a los vapores, esto es importante pues se cree que las propiedades del cúmulo varían de acuerdo a su tamaño.

Se puede hablar de dos métodos para la obtención de cúmulos metálicos en matrices poliméricas, el primero es el método de introducción del metal en la fase polimérica y el segundo y el cual es el que se utiliza en el presente trabajo es el método de introducción del metal en el monómero seguido de la polimerización.

El método empleado consiste básicamente en polimerizaciones en estado sólido, es decir que el cúmulo se deposita en el sustrato cuando el monómero todavía no polimeriza, para esto se enfría el sustrato a temperatura de nitrógeno líquido y cuando se depositan se polimeriza por los dos métodos citados anteriormente, por radiación UV o se deja que la temperatura aumente gradualmente y así el monómero polimerice y este forme la matriz polimérica con el cúmulo presente.

|



Desarrollo Experimental

*Oh vida por vivir y ya vivida,
Tiempo que vuelve en una marejada
Y se retira sin volver el rostro,
Lo que pasó no fue pero está siendo
Y silenciosamente desemboca
En otro instante que se desvanece,*

2 Desarrollo Experimental

1. Sistema de polimerización
2. Reactivos y material empleado
3. Descripción de la síntesis
4. Caracterización

En el ámbito internacional se han realizado diversos estudios de polímeros con agregados formando las conocidas aleaciones de polímeros, en este trabajo se mostrarán los resultados que se obtuvieron al agregar metales predeterminados al polímero PPX.

2.1 Sistema de Polimerización

El equipo con el que se trabajó fue diseñado con las características necesarias para desarrollar el método de síntesis de Gorham (mencionado anteriormente), con la novedad de una parte nueva para la sublimación del metal seleccionado.

El reactor debe presentar características tales como un diseño cerrado para trabajar en condiciones de vacío, lo cual se logró utilizando conexiones esmeriladas. En los lugares donde se colocaban las ventanas para la caracterización, al tener que ser estas desmontables para utilizar las ventanas para trabajar con UV-Visible y con Infrarrojo respectivamente, el sello se obtenía con un material semejante a una resina que no dejara libre algún tipo de vapor que interfiriera con el vacío del sistema.

La zona de deposición donde tenemos el sustrato, fue desarrollada simultáneamente para análisis de UV-Visible y otra para Infrarrojo, para UV-Visible se diseñó un contenedor de cuarzo que nos permitiera realizar el análisis en toda la región del ultravioleta-visible con una parte plana adecuada para la obtención de las películas y donde cruzara el haz, se mencionó como un contenedor porque para los análisis del monómero, se deposita este en el sustrato conteniendo N_2 liq. para detener la polimerización.



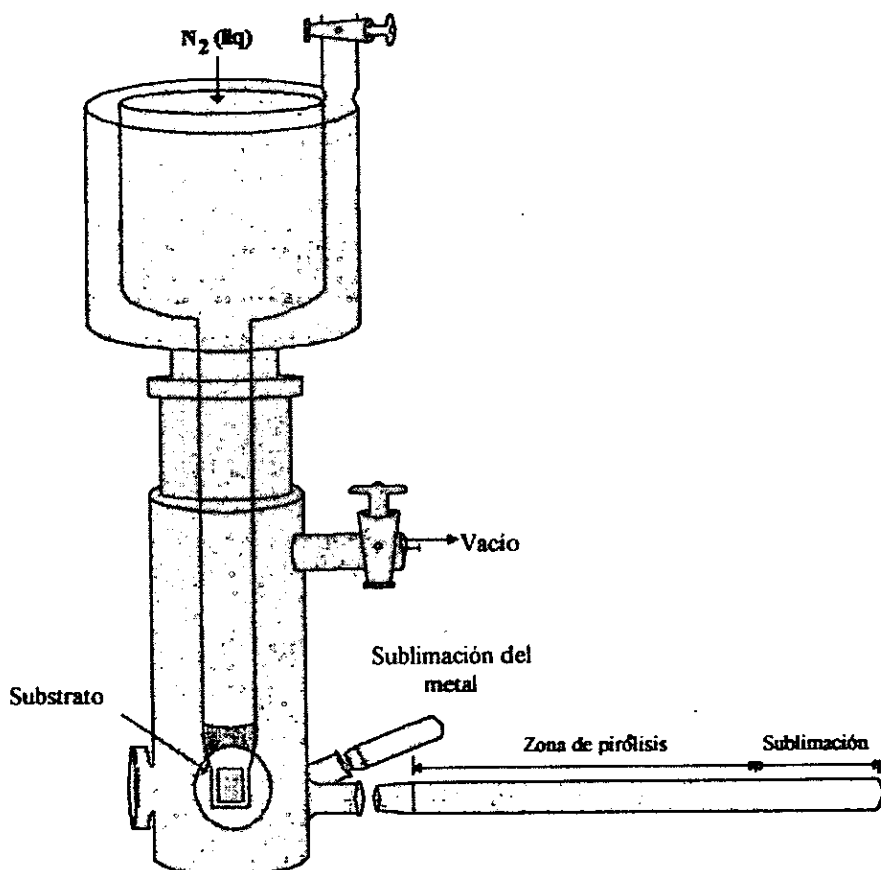


Figura 2.1.- Esquema general del reactor de síntesis

Para los análisis por Infrarrojo se construyó un contenedor de vidrio con una liga a metal (parte gris oscura de la Figura 2.1) que sirviera de marco para colocar el sustrato invisible en toda la región de Infrarrojo, este es un cristal de KRS-5 de *PIKE TECHNOLOGIES*, mismo material que se utilizó para las ventanas del reactor cuando fueran necesarias.

La zona de pirólisis y sublimación de metal, están construidos a partir de cuarzo con el fin de que puedan soportar las drásticas condiciones a las que son sometidas. Las dos zonas de sublimación y la zona de pirólisis son calentadas por resistencias eléctricas estructuradas en cerámica y grafito para evitar al máximo la pérdida de energía, estas tres resistencias son controladas independientemente por medio de controladores digitales del

tipo CN9000 de OMEGA con relevadores de potencia, y el registro de la temperatura se realiza con termopares del tipo K con rango de temperaturas de -100 a 1200 °C.

El vacío del reactor se logra con la operación de una bomba mecánica modelo OME255 de ALCATEL junto con una bomba de difusión para alto vacío del modelo PDR250 DIFFUSION PUMP de INTERCOVAMEX y controladas por un GAUGE937 Controller con sensores de presión del tipo pirani y cátodo frío respectivamente, se utilizan dos trampas de vapores entre la conexión de la bomba y el reactor que se mantienen con nitrógeno líquido.

2.2 Reactivos y Material Empleado

Para la síntesis del polímero se parte como reactivo del dímero cíclico del PPX que se desea obtener, a continuación se encuentra la tabla con las características de los materiales usados.

Tabla 8. Propiedades Generales de los Reactivos a Utilizar

Reactivo	Función	Fórmula	Peso molecular (g/gmol)	Producto	Pureza
di- <i>p</i> -xilileno	Reactivo inicial	$C_{16}H_{16}$	208.30	Poli- <i>p</i> -xilileno	≈98%
2-cloro- <i>p</i> -xilileno	Reactivo inicial	$C_{16}H_{14}Cl_2$	277.19	Poli-cloro- <i>p</i> -xilileno	≈98%
2-ciano- <i>p</i> -xilileno	Reactivo inicial	$C_{17}H_{15}N$	233.31	Poli-ciano- <i>p</i> -xilileno	≈98%

En la síntesis del polímero no se utiliza ningún tipo de solvente o de iniciador como se mencionó en los antecedentes, la pureza necesaria del reactivo inicial para desarrollar la síntesis no es determinante, se puede hablar de una síntesis del 100% de conversión, debido a que el monómero obtenido después de la pirólisis polimerizará completamente.

El 2-cloro-*p*-xilileno y el 2-ciano-*p*-xilileno se utilizaron para producir películas de poli-cloro-*p*-xilileno y poli-ciano-*p*-xilileno que sirvieron tan solo para corroborar resultados obtenidos para el poli-*p*-xilileno que es el polímero del cual se trata el trabajo.

Los metales con los que se realizó el trabajo fueron seleccionados principalmente por su temperatura de evaporación, porque hasta el momento se puede evaporar con el sistema, metales a temperaturas máximas de 1100°C, para metales con mayor temperatura de fusión es necesario la construcción de otro sistema de evaporación u obtención de cúmulos.

Con este intervalo de temperaturas fue sencillo trabajar con diferentes tipos de metales como los alcalinotérreos en el caso de magnesio o con un típico metal de transición como el manganeso y un buen conductor eléctrico como la plata. Cúmulos de los metales mencionados pueden mostrar propiedades muy variables también dependientes de la manera en que estos metales se intercalan con la matriz polimérica y que pueden resultar muy interesantes para futuros estudios. Estos metales son Mg, Mn y Ag, a continuación se muestra una tabla con propiedades características de cada uno.

Tabla 9. Propiedades Generales de los Metales a Utilizar

Metal	Punto de fusión °C	Radio atómico Å	Estados de oxidación	Masa Atómica	Estructura cristalina
Mg	650	1.16	2	24.3	Hexagonal cp
Mn	1244	1.188	2,3,4,6,7	54.9	Cúbica
Ag	962	1.548	1	107.8	Cúbica cc

Más adelante se discutirá la trascendencia de saber como interactúan estos metales con el monómero (PX) y después con la matriz polimérica(PPX).

2.3 Descripción de la Síntesis

Como se explica en los antecedentes, la reacción de síntesis es la siguiente y con ella se puede describir el proceso. Lo que se tiene es un proceso que se inicia con una zona de sublimación que será un factor en la rapidez de producción del monómero que es

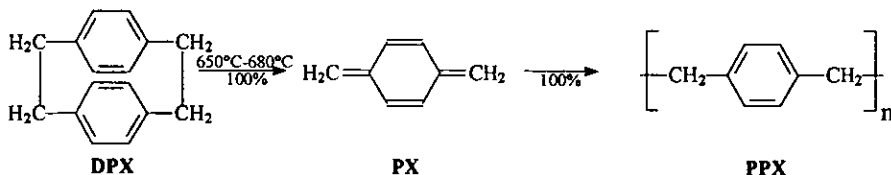


Figura 2.2.- Reacción de Síntesis

básica para la rapidez de crecimiento de la película. Esto se menciona para remarcar lo trascendental que es el obtener las condiciones de trabajo óptimas de cada sistema, ya que la rapidez de crecimiento de la película afectará a la cantidad de metal que se introducirá en la película, tanto como la cantidad de metal sublimado. Con esto se están definiendo dos de las variables más importantes a encontrar en la síntesis y que será necesario optimizar para lograr obtener los resultados deseados.

2.4 Caracterización

Una de las herramientas con la cual se puede conocer la composición química de una muestra polimérica y por ende de su estructura molecular es la espectroscopia. Otra herramienta es el análisis térmico que consiste en el monitoreo de los cambios físicos que sufren los materiales ante el efecto de la temperatura.

2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Dentro de las técnicas espectroscópicas vibracionales se encuentran la infrarroja y la Raman, cuyos espectros proporcionan información sobre la composición y en muchos casos, sobre la estructura de la cadena, grado de ramificación, stereoregularidad, cristalinidad y el tipo de grupos finales presentes. El espectro de absorción de infrarrojo surge, cuando de la radiación que atraviesa un material, son absorbidas ciertas frecuencias, que corresponden a la diferencia entre estados cuánticos vibracionales, de acuerdo a la relación $\Delta E = h\nu$. El patrón de vibraciones es único para una molécula dada y la intensidad de absorción está relacionada a la cantidad de energía que se necesita para cada uno de los componentes o bien para grupos de átomos.

Todos los análisis se realizaron en un equipo *EQUINOX 55* de *BRUKER* de transformada de Fourier en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , realizándose todos estos directamente a películas sintetizadas, en el caso de la caracterización del monómero la caracterización se realizó directamente sobre el reactor con las ventanas y el sustrato adecuado de *KRS-5* de *PIKE TECHNOLOGIES* del que ya se había hecho mención y manteniendo la temperatura del sustrato en aproximadamente $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo el vacío con el que se trabajó en el reactor.



Se realizaron diversas síntesis con el reactor a temperatura ambiente a vacío, a temperatura ambiente a presión atmosférica y a temperaturas arriba de 50 °C, las condiciones se mencionaran en el momento adecuado en el trabajo.

2.4.2 Espectroscopia de UV-Visible

La espectrofotometría de Ultravioleta y Visible es una técnica de medición ampliamente utilizada en el área tecnológica y científica para la determinación de elementos químicos, esta técnica instrumental se basa en la absorción de radiación por la materia, provocando en ésta una serie de alteraciones a escala molecular. Esta absorción involucra transiciones de tipo electrónico en átomos y moléculas, acompañados de cambios vibracionales y rotacionales. Estos cambios de energía electrónica involucran transiciones de electrones de la última capa de valencia.

Al igual que para la caracterización del monómero por Infrarrojo, para la caracterización por UV-Visible la muestra se mantuvo a -190 °C a vacío, todos los análisis se realizaron en un equipo *CARY 400 de VARIAN* de doble haz. El procedimiento a seguir para esta caracterización consistía en el trabajo en el contenedor de cuarzo con sus ventanas respectivas del mismo material colocadas en el reactor.

2.4.3 Análisis Térmico

En la calorimetría diferencial por barrido *DSC*, una pequeña muestra y un material de referencia son calentados por separado a una razón de temperatura constante. El consumo o el flujo de calor es medido por un circuito como función de la temperatura o el tiempo, generando un programa temperatura-tiempo. Al mismo tiempo, un circuito de diferencia de temperatura, compara la diferencia entre el calor requerido tanto para la muestra, como para la de referencia. Cuando la muestra va hacia una transición térmica, la potencia de los dos calentadores es ajustada para mantener sus temperaturas. El término *DSC* es una gráfica del flujo de calor diferencial contra la temperatura o el tiempo.

Para determinar las transiciones del polímero se realizaron las pruebas en un *DSC 2910 de TA INSTRUMENTS* con rango de trabajo de -150 a 725 °C, las muestras fueron analizadas en atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de barrido de 20 °C/min, la cantidad de muestra empleada para cada análisis fue de 10 a 20 mg, el intervalo de barrido fue de 20 a 500 °C, las transiciones observadas fueron las esperadas.



El análisis termogravimétrico TGA opera por un principio de balance sensitivo. Es una técnica que mide la pérdida de peso de la muestra experimental respecto del peso de la muestra tomado como referencia, conforme varía la temperatura. Mediante un estudio termogravimétrico es posible obtener información sobre; la temperatura de degradación (muy importante para el acabado de polímeros), la determinación de volátiles, aditivos y solventes, así como de la cinética de reacción de cada componente polimérico.

También se realizaron los análisis de TGA de las muestras para evaluar la temperatura máxima de trabajo del material que se le asignó a la temperatura necesaria para la descomposición del material en un 5%, para el análisis se utilizó una velocidad de barrido de 10 °C/min con un intervalo de barrido de 20 a 600 °C, todos los análisis se realizaron en un equipo TGA HI-RES 2950 de TA INSTRUMENTS con un rango de trabajo de 25 a 1000 °C y que trabaja con una termo cúpula de PLATINEL II.

2.4.4 Análisis por Microscopia

Para el análisis de las muestras por microscopia, se trabajó en primer lugar para la muestra obtenida con nano-cristales de plata, por microscopia electrónica de transmisión TEM de EG&G de ORTEC, se preparó la muestra en un micrótomo criogénico con un espesor de 50 nm, después se trató por teñido químico a la muestra el contraste necesario para hacer visibles las diferencias de la estructura polimérica. Este tipo de análisis permite observar las características de las posibles fases involucradas, desde tamaño o forma. A diferencia de la microscopia de barrido, en esta técnica el haz de electrones atraviesa a la muestra, a esto se debe el poco espesor que se necesita en la muestra para trabajar.

Para el análisis superficial de las muestras de magnesio, se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido SEM trabajando en un equipo STEREOSCAN 440 de PENTAFET LINK OXFORD, este tipo de análisis microscópico permite la observación y caracterización de superficies de materiales tanto orgánicos como inorgánicos heterogéneos a escala local. El área del material a ser examinada es irradiada con un haz de electrones finamente afocado, el cual barre un sector de la superficie. Del efecto de la superficie es posible observar electrones secundarios, retrodispersados y de Auger, rayos X característicos y fotones de varias energías. Con estas señales se pueden examinar características como composición, topografía de la superficie etc.



Resultados y Análisis de Resultados

*¡Caer, volver, soñarme y que me sueñen
otros ojos futuros, otra vida,
otras nubes, morirme de otra muerte!
-esta noche me basta, y este instante
que no acaba de abrirse y revelarme
dónde estuve, quien fui, cómo te llamas,
cómo me llamo yo,*

3 Resultados

El esquema del presente capítulo de resultados, se encuentra organizado en tres secciones en las que se describe individualmente y se analiza cada sistema polímero-metal con sus respectivos comentarios.

1. Sistema PPX con Magnesio
2. Sistema PPX con Plata
3. Sistema PPX con Manganeso

Se desarrollaron formas alternativas a las existentes para lograr una buena caracterización del material.

3.1 Resultados con Magnesio

Experimentalmente se comenzó por encontrar las condiciones óptimas de operación, se sabe que el punto de fusión del Mg es de 650°C, así que se comenzó por suponer una temperatura de trabajo por encima de la mitad de este punto de fusión, es importante señalar que lo que se buscaba era una temperatura idónea para alcanzar un alto nivel de evaporación del metal.

Las condiciones de trabajo iniciales se establecieron en una temperatura de sublimación del [2,2] ciclófano o di-*p*-xileno de 100°C, una temperatura de pirólisis del dímero de 650°C, una temperatura inicial de sublimación del metal de 350°C y una presión de vacío de 5.00 E-04 torrs.

Para corroborar la existencia del metal en la película y para comenzar su caracterización se realizó un análisis de los resultados de cada corrida en un equipo infrarrojo Equinox 55 de Bruker, donde se analizaron las diferentes bandas del metal así como las del monómero, esto se logra trabajando en condiciones criogénicas, es decir la parte del sustrato del reactor donde se depositó el monómero que se mantuvo aproximadamente a -196°C con nitrógeno líquido, con el fin de detener la polimerización que se activa hasta con temperaturas de -100°C como se mencionó anteriormente.

El espectro de infrarrojo del monómero depositado con el metal se mantuvo a las condiciones de vacío (tanto para evitar condensación de agua de la atmósfera como para evitar la oxidación del monómero altamente reactivo).

El espectro mostró la señal del monómero que se conoce, además aparecieron nuevos picos correspondientes al agregado, se comenzaron a manipular las condiciones de trabajo hasta conseguir un máximo en la razón de las bandas conocidas del monómero y las bandas nuevas.

Los picos que se observan además de los del monómero indican la presencia de complejos, es decir una de las nuevas bandas que se encontró a 1490cm^{-1} asignada en la literatura a anillos bencénicos con fuertes sustituyentes electrodonantes fue el parámetro para medir la cantidad de metal en el material al compararla en intensidad con una banda clásica del monómero a 1590cm^{-1} , posteriormente se procedió a manipular las condiciones para aumentar la señal que indica la presencia de este complejo.

Ya con las películas obtenidas se permitió la polimerización del monómero para continuar con la caracterización.

En los siguientes espectros se puede observar en primer término el espectro del monómero puro obtenido anteriormente y los dos siguientes espectros que corresponden a los experimentos de monómero con metal, con la respectiva descripción y asignación de bandas.



Absorbancia

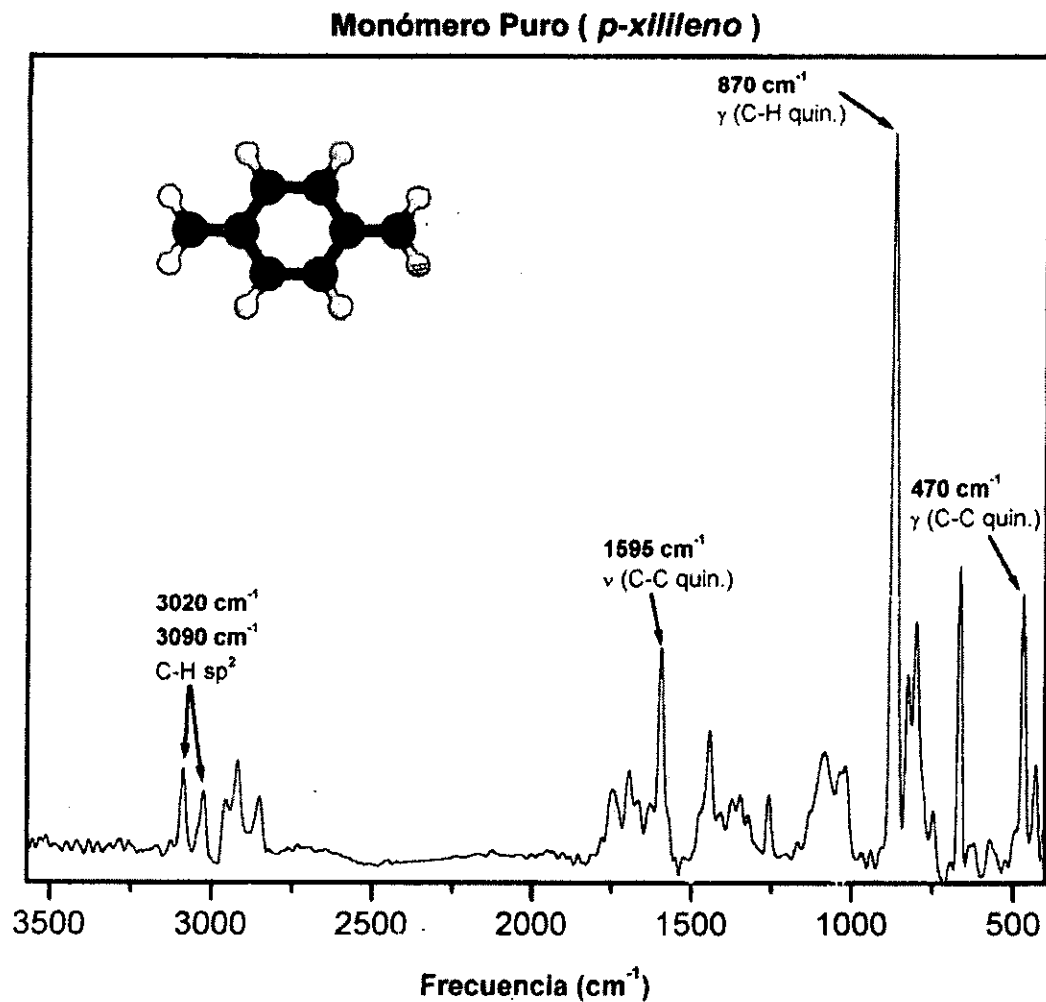


Figura 3.1.- Espectro de Infrarrojo del PX puro con asignaciones.

Absorbancia

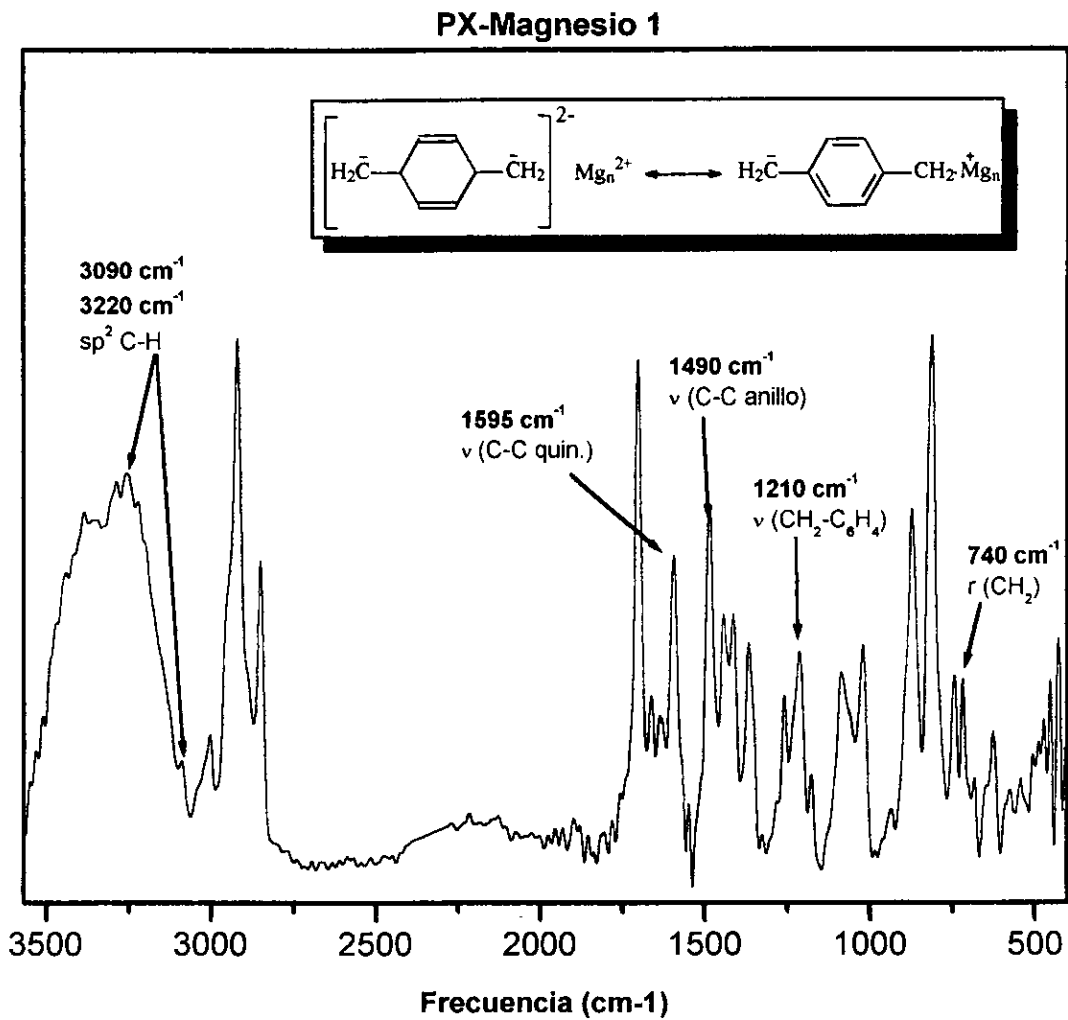


Figura 3.2.- Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mg inicial.

Absorbancia

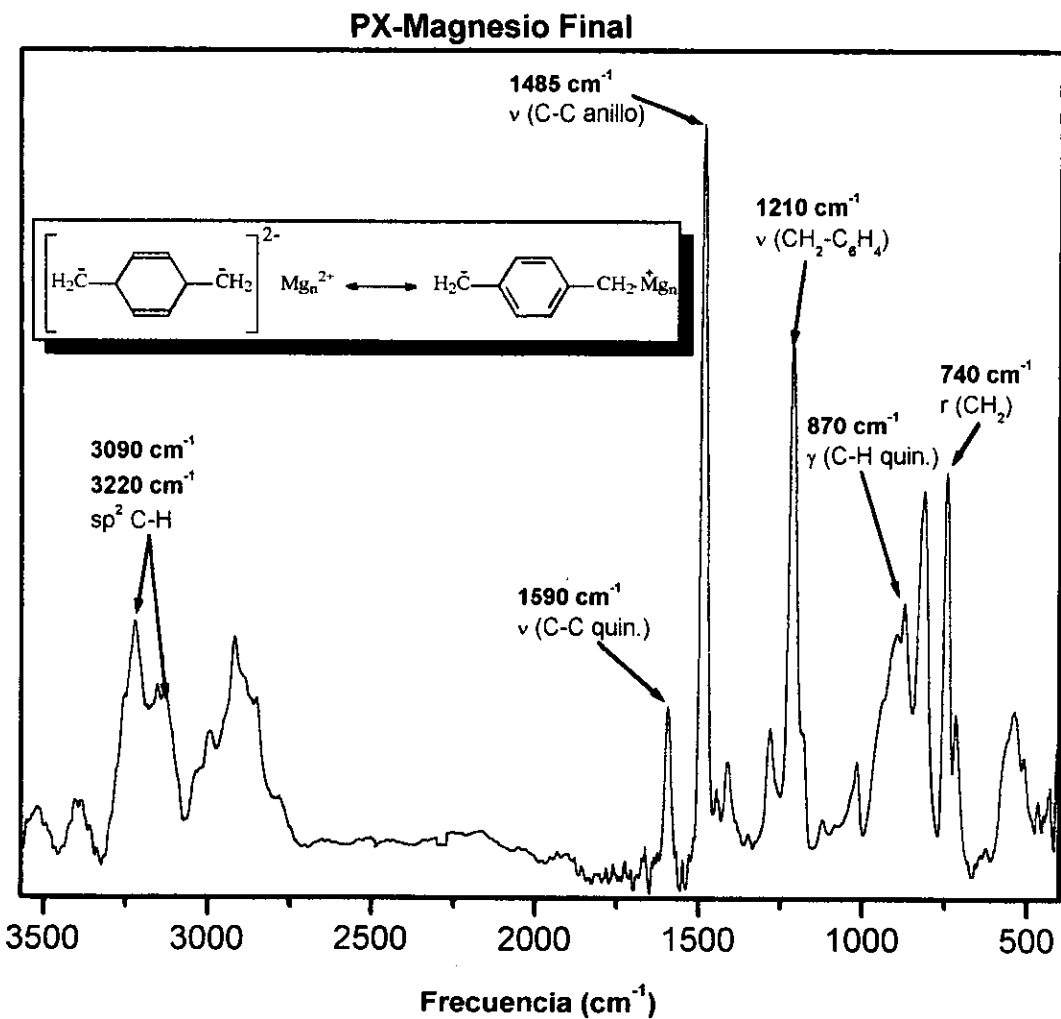


Figura 3.3.- Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mg final.

Ya a esta última muestra obtenida se le logró caracterizar por espectroscopía de UV-Visible en un equipo Cary 400 Conc donde se obtuvieron los espectros de la Figura 3.5. En éstos se puede observar una banda ancha con un máximo en 345 nm, esta banda ocultaba las bandas del monómero y solamente permitían observar las bandas residuales del monómero por debajo de 300nm. Según estudios de Arest y Ebel [2,3] esta banda es un resultado conocido para compuestos organo-metálicos de magnesio en interacción como un di-bencil-magnesio y para varios derivados de di-fenil-metil-magnesio, mostrando el carácter covalente de los enlaces Mg-C pero estas presentan sus absorciones máximas alrededor de los 270-300 nm antes de sufrir considerables degradaciones del carácter covalente de los enlaces de Mg-C en estos compuestos, esto a diferencia de estudios realizados para compuestos organo-metálicos a partir de elementos alcalinos como el Na y el Li o incluso de un alcalinotérreo como el Ca en donde los enlaces M-C son puramente iónicos y presentan sus absorciones máximas entre los 420-470 nm [2].

Es decir que no se puede asegurar que la banda con máximo a 345 nm muestre una transferencia de carga que presenta una banda usualmente manifestada en la región visible. La no-formación de estructuras iónicas o covalentes se ha demostrado para compuestos ricos en electrones por grupos de investigación, Bogdanovic [4] presenta estudios para complejos de antraceno-Mg donde explica las interacciones de éstos como la formación de pares iónicos con fuertes interacciones entre el Mg y los átomos 9 y 10 del antraceno, es decir que siguiendo esta teoría se puede explicar el compuesto obtenido como una molécula PX de forma bencénica radical (-2) estabilizada por las interacciones con el centro metálico. Así concluir con los datos de IR y UV-Vis que los complejos obtenidos de PX-Mg se pueden explicar como una especie moderadamente iónica envuelta por las fuertes interacciones entre el metal y los carbonos CH₂ como lo muestra la siguiente figura.

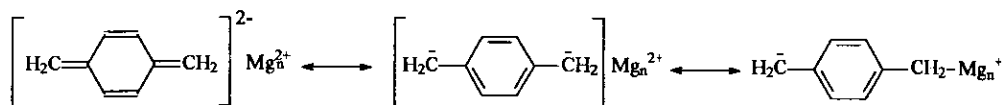


Figura 3.4.- Coexistencia de las especies iónicas en pares.

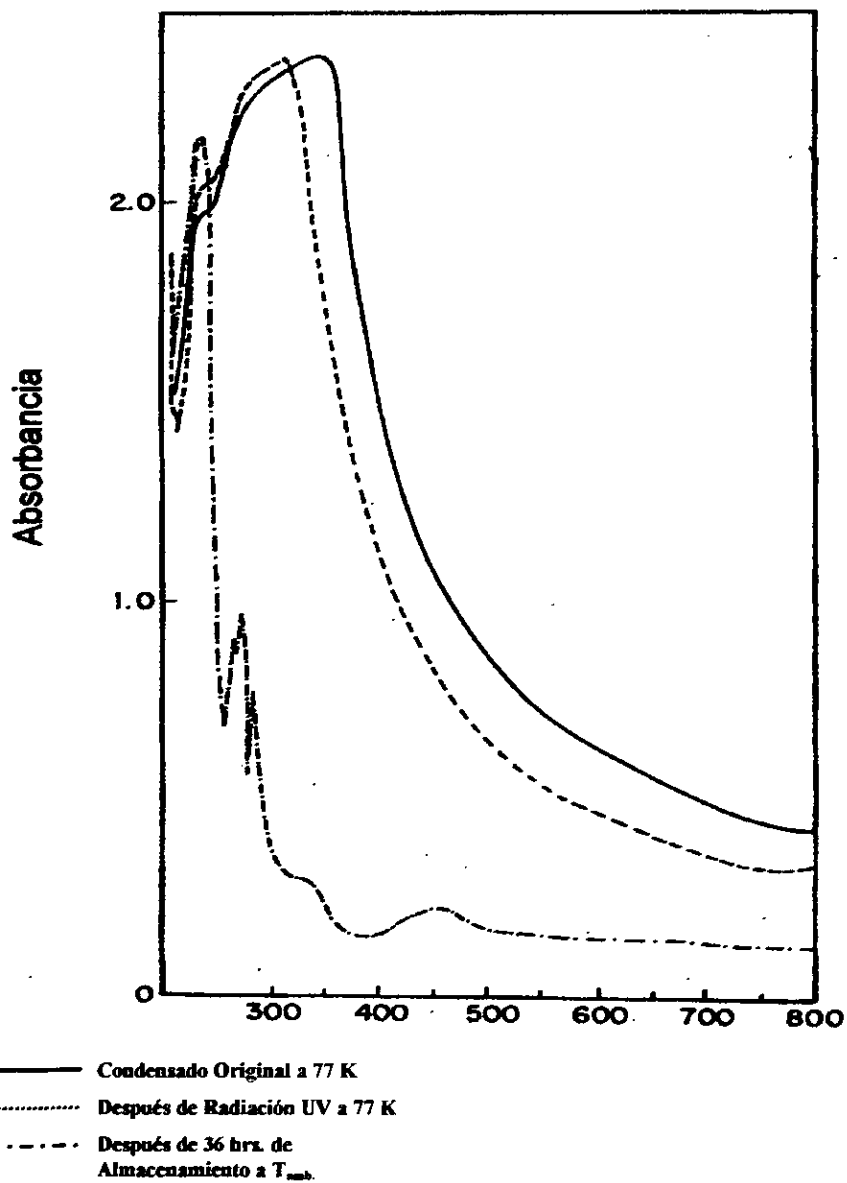


Figura 3.5.- Espectro de UV-Visible PX-Mg

Las condiciones finales de trabajo fueron conseguidas con los experimentos de prueba y se establecieron en 90°C para la sublimación del DPX, 650°C para la pirólisis del DPX, una temperatura de sublimación del metal de 500°C y una presión de vacío de 5.00 E-04 mmHg, el esquema del proceso se puede observar a continuación.

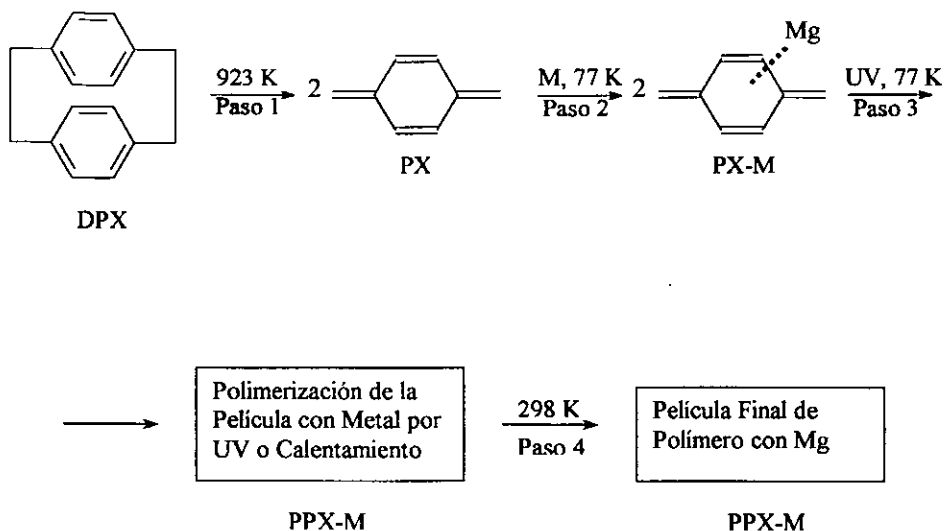


Figura 3.6.- Esquema de síntesis de películas con cúmulos de magnesio.

Con estas condiciones de trabajo se realizaron dos deposiciones con metal, con la primera se dejó evaporar el nitrógeno para que se activara la polimerización por temperatura del monómero y se intercalara éste con el metal, y segundo se realizó la polimerización por radiación UV a temperaturas criogénicas, no se observaron diferencias entre ambos resultados para discutir.

Se procedió entonces a obtener un espectro de infrarrojo para el polímero todavía a condiciones de vacío y después expuesto al ambiente, donde se observaron cambios muy marcados además de la completa desaparición de las bandas del monómero, los espectros se pueden observar en las siguientes páginas.

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a la película, que consistió en un calentamiento de la muestra a 280°C. Con esto se buscaba observar algún comportamiento especial debido a que pudiera existir una degradación o acomodamiento de la estructura por la energía proporcionada al sistema.

Absorbancia

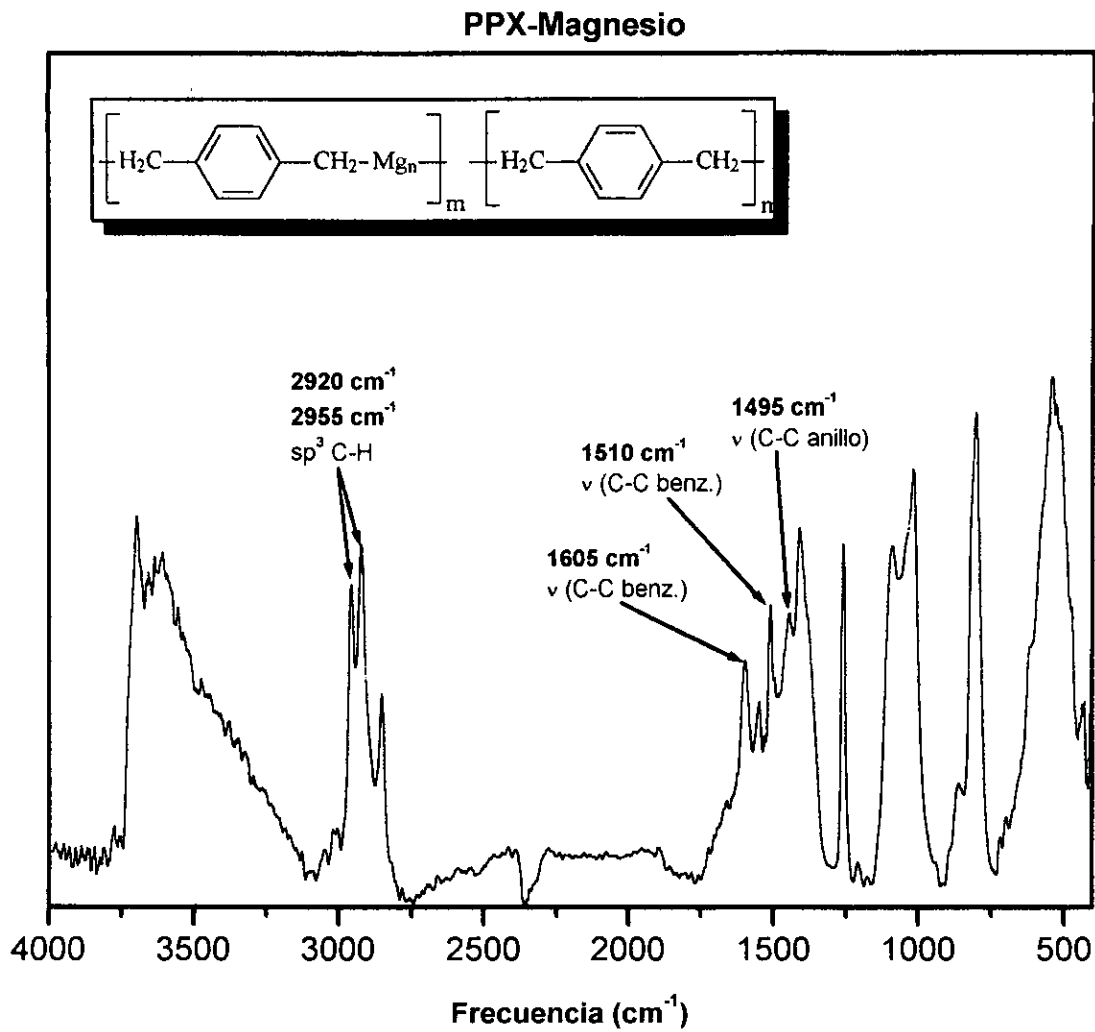


Figura 3.7.- Espectro de Infrarrojo del sistema PPX-Mg.

Absorbancia

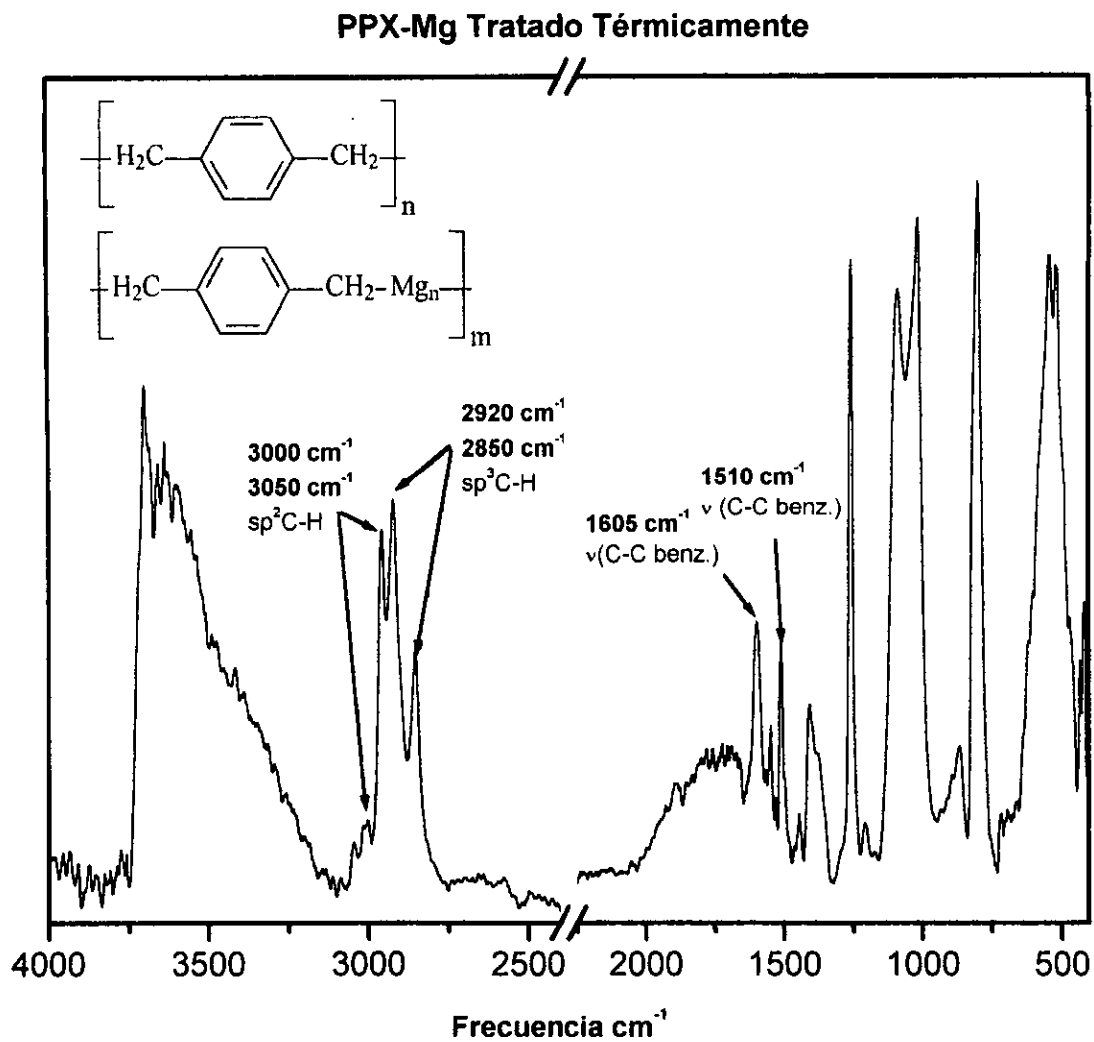
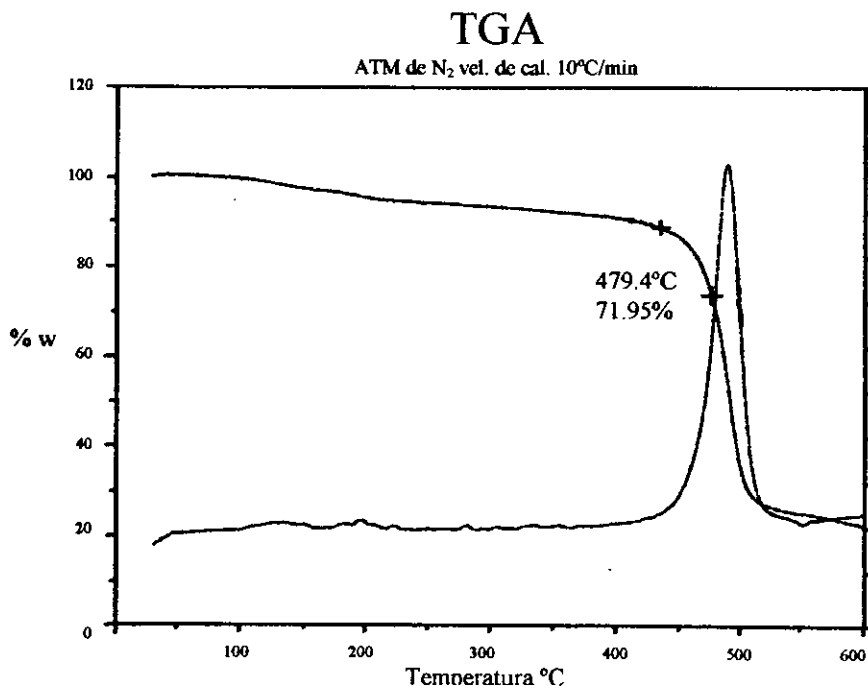


Figura 3.8.- Espectro de Infrarrojo del sistema PPX-Mg después de un tratamiento térmico.

En la Figura 3.8 se tiene el espectro de IR para la película sometida a calentamiento, como se observa en la misma no existe cambio en la señal por lo que se abandonó esta teoría, solamente se observa el desdoblamiento de las bandas a 1513cm^{-1} y 1610cm^{-1} que ya existían y que corresponden en el primer caso a una banda característica del polímero y en el segundo se trata de una banda importante, esta banda refleja la existencia de típicos bencenos para-di-sustituídos, y que según estudios de English y Katrizky [5] demuestran dos diferentes sustituciones correspondientes a $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{Mg}-$ en este caso).

Con estos resultados se preparó la muestra para llevarla a un análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar su estabilidad térmica, la cual no cambió, este análisis se realizó en atmósfera inerte y la gráfica de análisis se muestra a continuación:



a.

Figura 3.9.- Análisis Termogravimétrico de la Película.

Interpretando las señales obtenidas se puede identificar primero una especie de coexistencia de enlaces covalentes entre el Mg y el PX, lo que permite asumir una mezcla como se muestra en la Figura 3.10, pero después de un tiempo se observa que disminuye esta señal y aumenta la del polímero, lo que nos hace suponer que el Mg es expulsado de la cadena y el polímero lo captura en la matriz polimérica, es decir pasa de un estado metaestable a uno de menor energía que es ocasionado por un encapsulamiento de los cúmulos del metal.

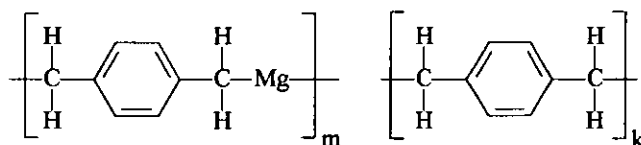
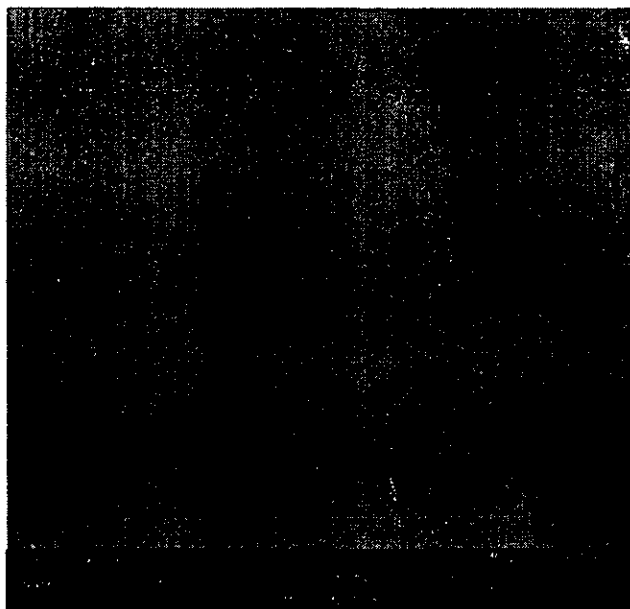


Figura 3.10.- Componentes del copolímero

El almacenaje a temperatura ambiente de las películas después de 36 hrs. provoca el rompimiento de los enlaces de Mg-C en el polímero y la desaparición de todas las bandas que se le atribuyen, esto se denota más por el crecimiento de la banda de absorción del anillo bencénico del polímero a 1510 cm^{-1} y la disminución de la banda a 1485 cm^{-1} . Después de la destrucción de los enlaces químicos del polímero-Mg el Mg queda atrapado en la matriz del polímero en la forma de partículas que formarán cúmulos por una coagulación limitada por la matriz polimérica. Cabe señalar que el estudio de las posibles bandas provocadas por estos cúmulos no se presenta debido a que se sabe que las bandas del PPX las enmascaran tanto en UV-Vis como en IR.

La muestra también se llevó al microscopio donde se realizó un estudio de determinación de concentración de metal por el método de análisis químico de microscopía electrónica de barrido (SEM) y donde se observó además la topografía de la muestra, se observa una diferencia notoria entre la película normal y la película que contiene los cúmulos del metal, estas fotografías corresponden a las películas después de estar almacenadas 36 hrs. a continuación se muestran las fotografías.

(a)



(b)

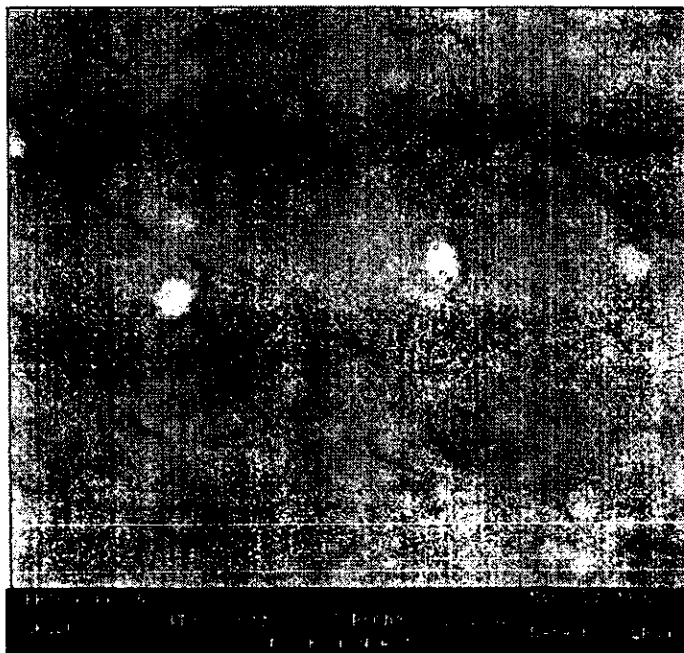


Figura 3.11.- Fotografías Superficiales por SEM de (a) Pelicula sin metal; (b) Pelicula con metal.



Se puede determinar directamente el tamaño del cúmulo con el análisis, y realizando diferentes películas se pudo observar que el tamaño del cúmulo era una variable en la película, es decir que el cúmulo determina su tamaño dependiendo de la concentración del metal evaporado que se deposita en la película.

También se realizó un análisis químico de composición de la película con cúmulos en la superficie del material mostrado en las fotos de la Figura 3.11 en la acumulación observada, obteniendo una diferencia considerable en la señal de la relación de picos entre carbono y magnesio, a continuación se presentan los resultados:

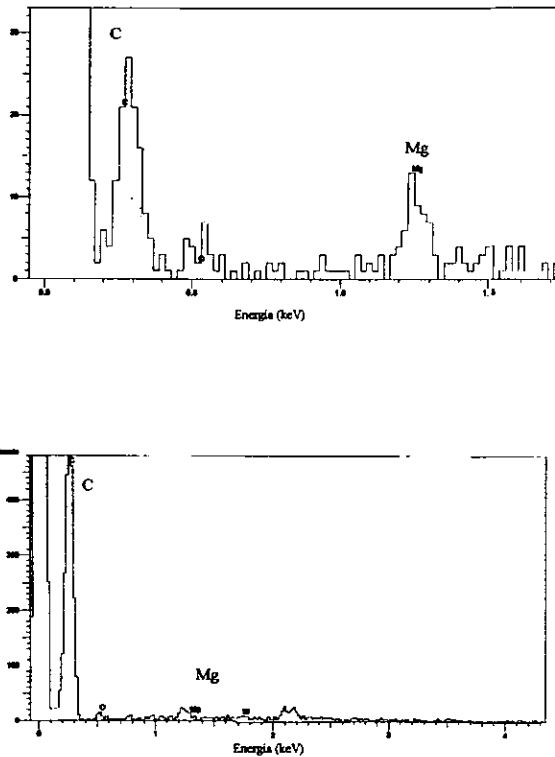


Figura 3.12.- Análisis de Composición Química de; (a) Acumulación en Superficie; (b) Superficie Común.

Este análisis más que cuantitativo solamente se tomó en cuenta para poder hacer una comparación cualitativa entre las dos partes para poder comprobar que había diferencias de concentración del metal entre las acumulaciones que se observaban en la película y el resto de la superficie de ésta.

Por último se caracterizó la película después de 36 hrs. de almacenamiento por Calorimetría Diferencial de Barrido en un DSC AT Instruments y donde solamente se pudo observar la transición de segundo orden y la temperatura de fusión del polímero que presenta normalmente.

3.2 Resultados con Plata

La plata es un conocido metal de transición de la familia IB, se consideró trabajar con este metal tanto por la accesibilidad de su temperatura de sublimación y por sus interesantes propiedades mostradas en otros trabajos de cúmulos, su temperatura de fusión permitió seguir trabajando con el mismo sistema de evaporación de metales realizando solamente un cambio en la resistencia eléctrica por una con mayor potencia que ayudara a alcanzar la temperatura adecuada, el esquema de síntesis se muestra a continuación junto con las condiciones de operación.

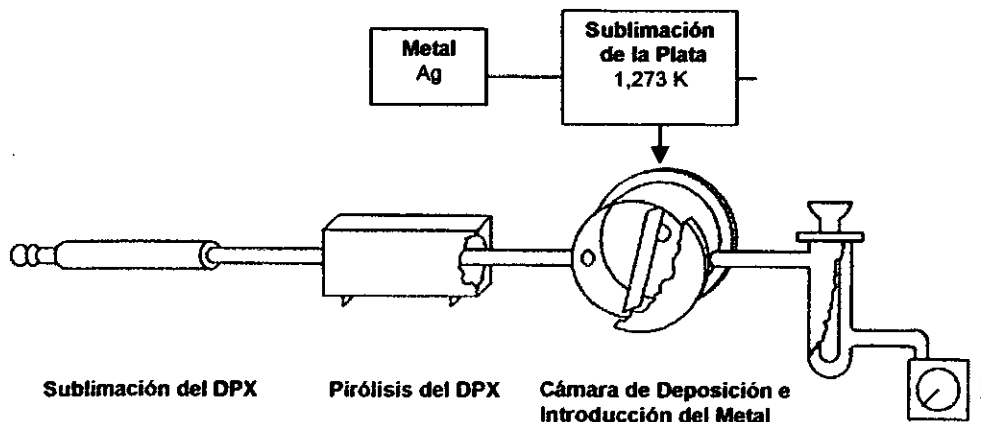
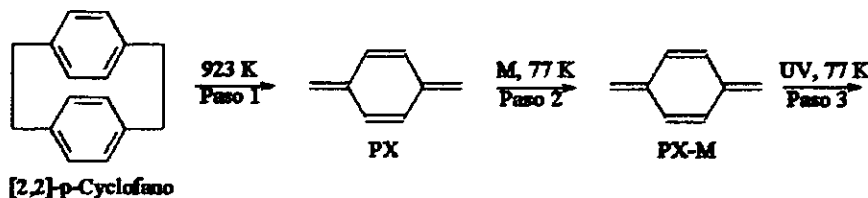


Figura 3.13.- Esquema de síntesis de películas con plata.

Las condiciones de operación se encontraron experimentalmente, al comenzar a caracterizar las películas por infrarrojo a temperaturas criogénicas, al igual que en la sección pasada se observaban los posibles cambios que pudieran existir en la señal del monómero.

Se encontró que el espectro del sustrato a temperatura de N₂ líquido era similar al del monómero puro, es decir que no se detectó ninguna nueva banda en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹ que delatara la existencia de algún complejo o un compuesto organometálico.

La co-condensación de los *p*-xililenos sustituidos en los anillos bencénicos con grupos cloro- y ciano- junto con el metal Ag nos mostraron igualmente el espectro del monómero correspondiente, es decir tampoco presenta interacción la plata con estos dos monómeros.

El espectro de UV-Vis de la muestra PX-Ag nos muestra una nueva banda de baja intensidad con una absorción máxima en 430 nm, ver Figura 3.16. Esta nueva banda no corresponde a la que presenta el monómero a 310nm.

También se obtuvieron películas con los *p*-xililenos cloro y ciano sustituidos con plata, donde se encontró la misma banda a 430 nm permite suponer que esta señal se debe de asignar a posibles nano-cristales de plata atrapados en la matriz polimérica y que no interactúan con el polímero.

Después de polimerizar la película, tanto por temperatura como por radiación UV, desaparecen las bandas del monómero y aparecen las del polímero, tanto para la región del Infrarrojo como para la región UV-Vis, pero esta banda tenue a 430 nm no cambia en ninguna de sus características durante el proceso de polimerización.

Tabla 10.- Características Espectrales de los nano-cristales en el Sistema Sólido.

Sistema	λ_{\max} (nm)	$\Delta_{1/2}$ (nm)	D (a λ_{\max})	$\chi_{\text{Ag}}^{\text{cr}}$ (%)
PX-Ag a 77 K	430	93	0.24	4.2
PPX-Ag a 77 K	430	93	0.25	4.2
PPX-Ag a 298 K	435	96	0.28	5.0
PPX-Ag a 320 K	443	98	1.10	16.3
PPX-Ag a 373 K	443	98	1.22	18.0



Absorbancia

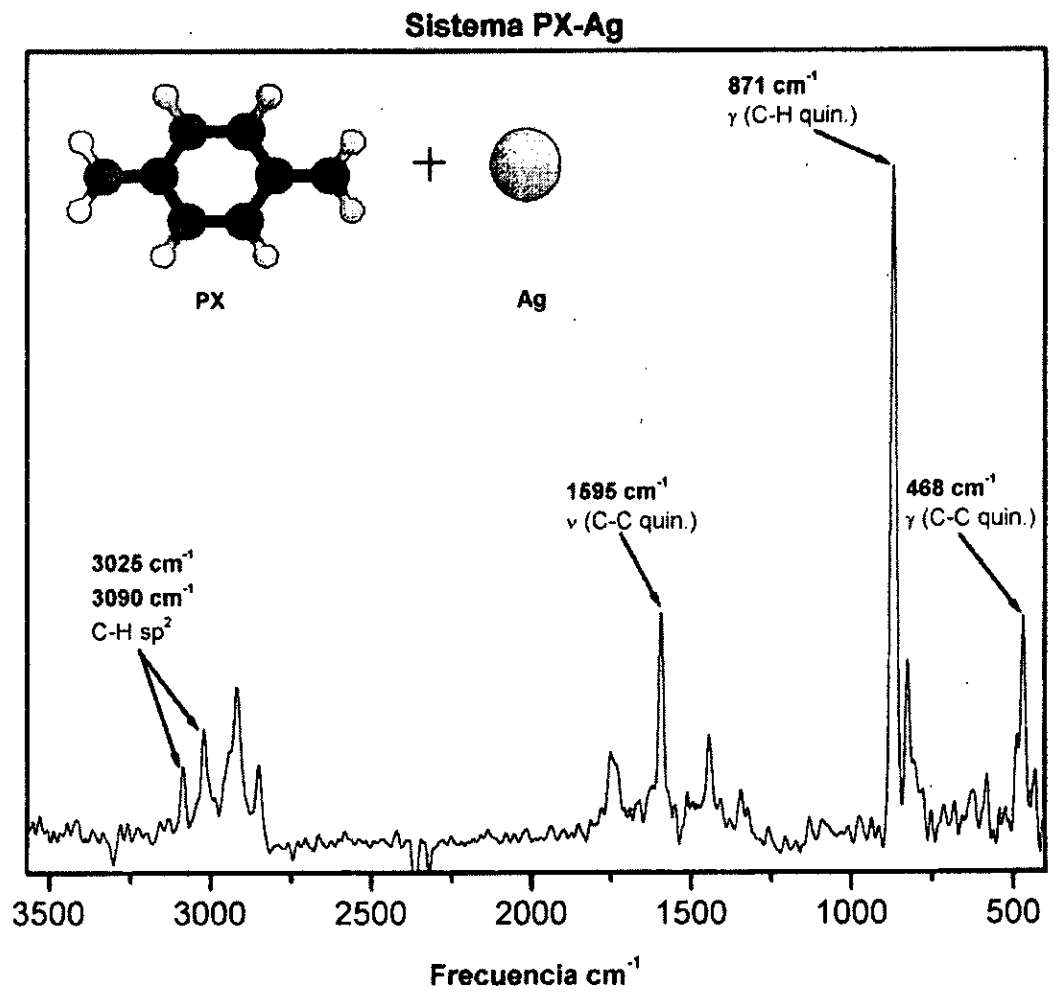


Figura 3.14.- Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Ag.

Absorbancia

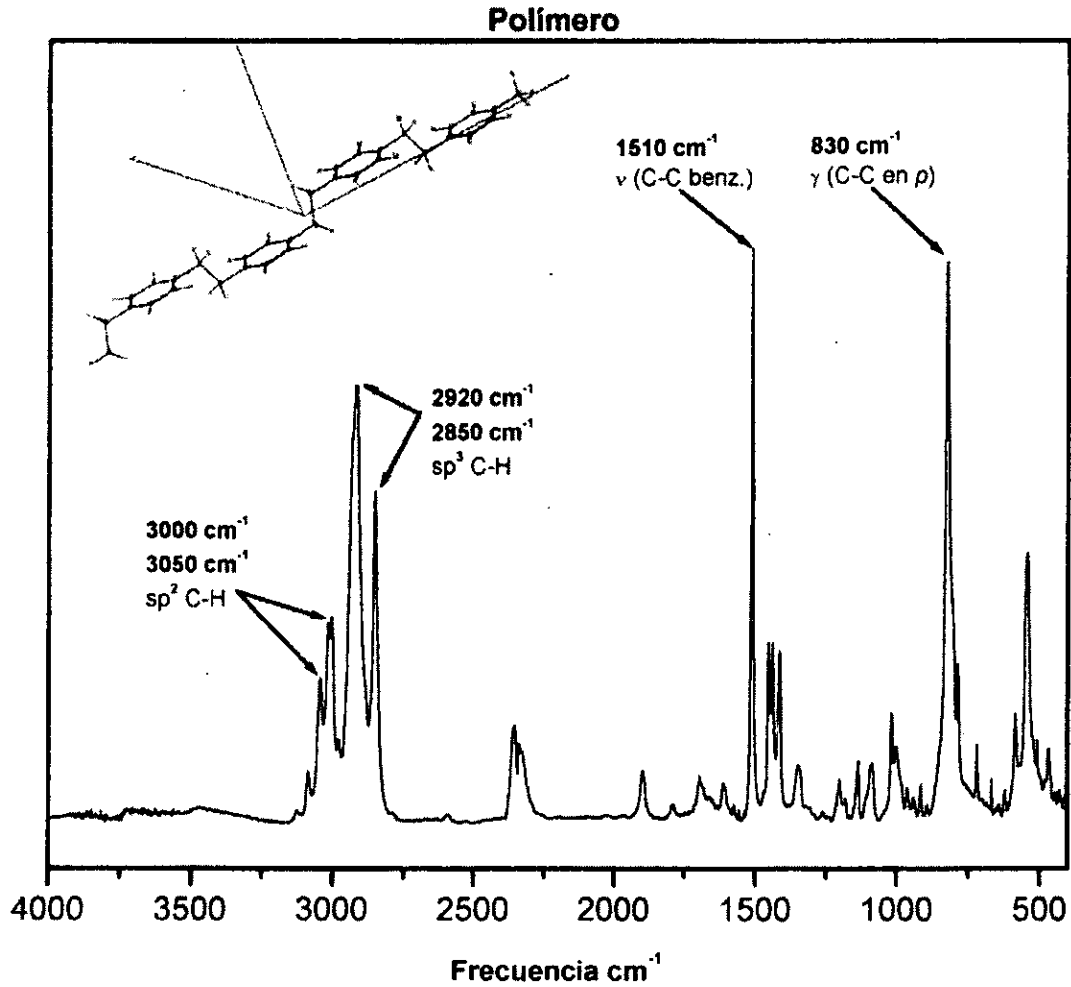


Figura 3.15.- Espectro de Infrarrojo del sistema PPX-Ag.

Absorbancia

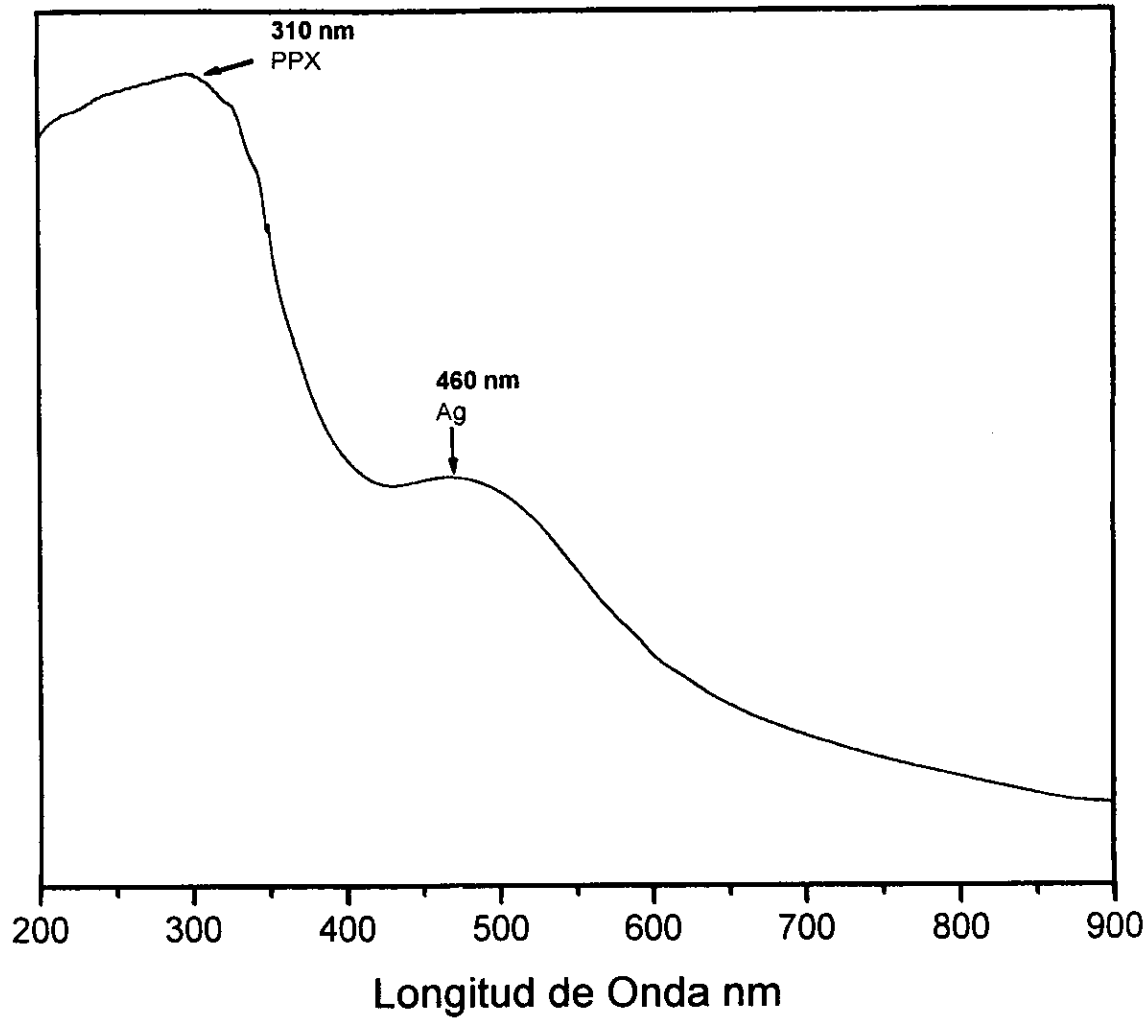


Figura 3.16.- Espectro de UV-Vis del sistema PPX-Ag.

Las características espectrales mostradas en la última tabla corresponden en cada caso a: λ_{\max} (nm) (la longitud de onda máxima de la banda); $\Delta_{1/2}$ (nm) (ancho de banda promedio); D (a λ_{\max}) (intensidad); y como se mencionó no se observa algún cambio drástico que indique una modificación en el nano-cristal provocado por la polimerización. Solamente se puede observar un ligero incremento en la absorción de la banda al aumentar la temperatura de la muestra a 320 K y con más de 36 hrs. de almacenamiento.

Con estos resultados se asume que todas las aglomeraciones de plata atrapadas en la matriz polimérica se presentan en la forma de nano-cristales y no de cúmulos, esto porque la banda característica que debieran presentar los cúmulos se tendría que poder observar aproximadamente por debajo de los 300nm. Se encuentra reportado el análisis del difractómetro de Rayos-X de la película [1], el cuál no está reportado en este trabajo pero de donde se puede obtener la confirmación de la existencia de estos agregados de Ag al obtener los valores espaciales d ; 2.36 ± 0.02 , 2.08 ± 0.02 , 1.44 ± 0.02 y 1.23 ± 0.02 Å que coinciden con los reflejos de la plata metálica, no de cúmulos.

Al concluir que los agregados de plata que se están generando en la matriz del polímero se encuentran como una estructura cristalina correspondiente al arreglo del tipo metálico lo que se hizo fue calcular el tamaño promedio de estos cristales utilizando la señal del reflejo (111) y la ecuación de Scherrer [7].

Con los datos obtenidos y utilizando la fórmula se obtiene un valor de 60 Å, existen resultados reportados para el sistema cloro-*p*-xilileno – Ag [7] donde se obtienen valores de 50 Å, la diferencia entre los dos resultados se puede deber a la baja intensidad que presentan los picos en el difractograma y que provocan una precisión no muy buena en los cálculos.

La muestra entonces fue tratada para poder ser analizada por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un micrótopo criogénico y una pigmentación orgánica, la fotografía se puede observar a continuación.

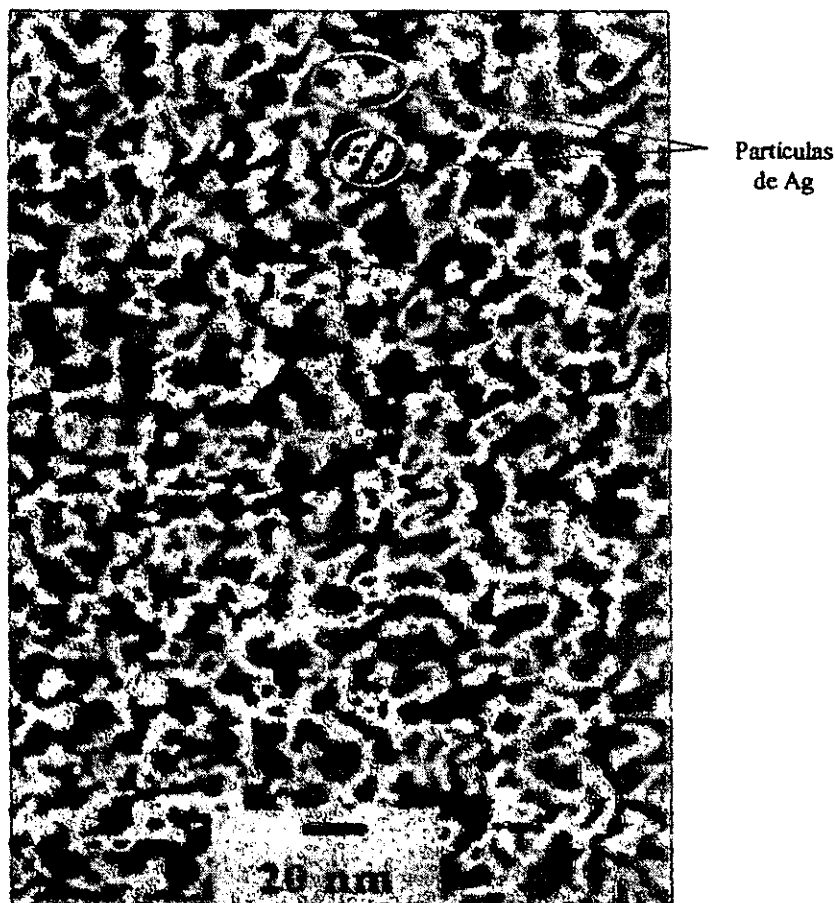


Figura 3.17.- Fotografía del sistema PPX-Ag en TEM.

En la foto se puede observar directamente partículas que van desde las decenas de Å hasta de 120 Å dispersas homogéneamente en la matriz polimérica que se observa en un color más oscuro.

Después de lograr observar directamente los agregados de plata en la película, entonces se procedió a realizar a la muestra un análisis termogravimétrico (TGA) donde no se observó ningún cambio en su estabilidad térmica comparándolo con una muestra de polímero normal.

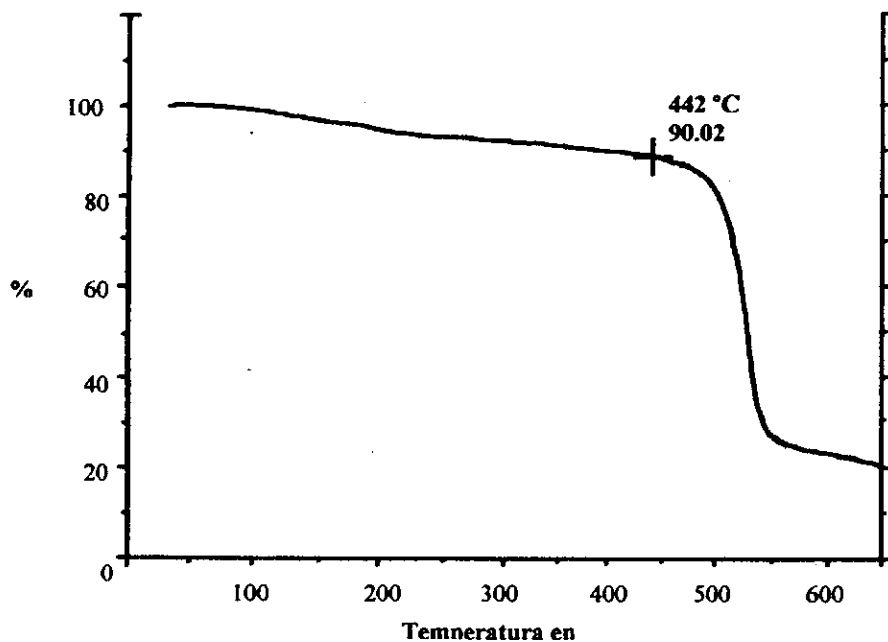


Figura 3.18.- Espectro TGA de nuestro sistema PPX-Ag.

Como se puede observar en el espectro, la descomposición de la película es semejante a la del polímero solo y se presenta en este caso aproximadamente a una temperatura de 442 °C.

3.3 Resultados con Manganeso

El esquema de síntesis de las películas del sistema PPX-Mn no varía físicamente al del magnesio y la plata, solamente existen cambios en las condiciones de trabajo para la sublimación del metal en cuestión, a continuación se representa el proceso de obtención:

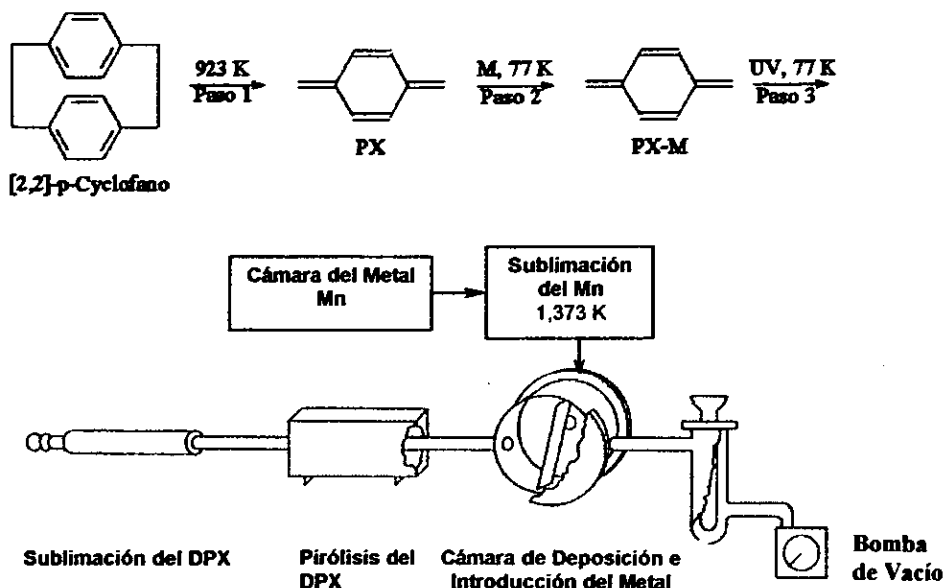


Figura 3.19.- Proceso de Síntesis del Sistema PPX-Mn.

Después de haber encontrado las condiciones óptimas de operación, que se obtuvieron al igual que en el caso del Mg al obtener el máximo reflejo en la relación de la banda del monómero a 1590 cm^{-1} con la nueva banda a 1480 cm^{-1} (Figura 3.20), se encontró que la diferencia en que para este metal, la intensidad obtenida en los picos es menor y además un nuevo juego de bandas a 1160 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} del cual se hablará después. Se continuó con el trabajo generando películas de polímero con el metal para poder comenzar a caracterizar el material. A continuación se muestran los espectros obtenidos por FTIR para el sistema PX-Mn.

Absorbancia

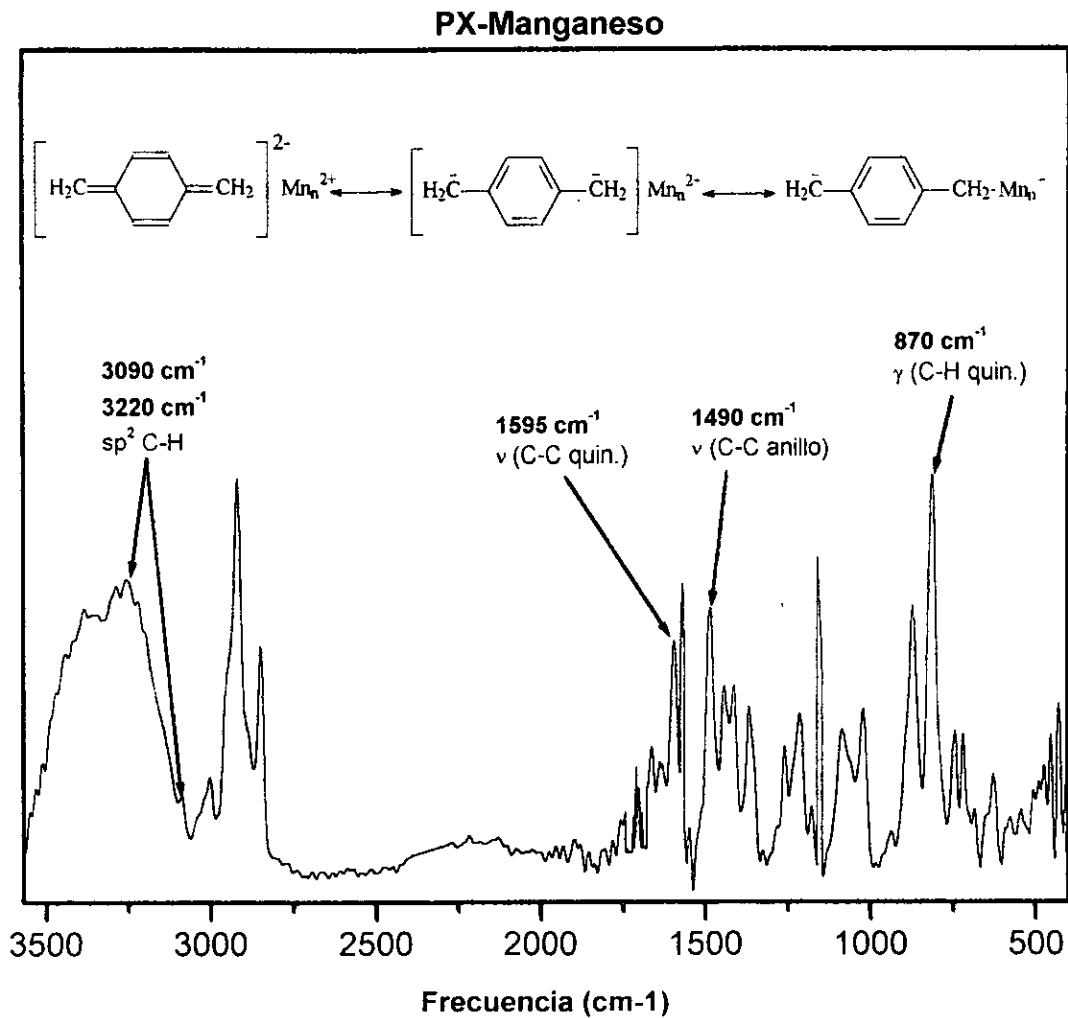


Figura 3.20.- Espectro de FTIR del sistema PX-Mn con asignación del primer juego de bandas.

PX-Manganeso

Absorbancia

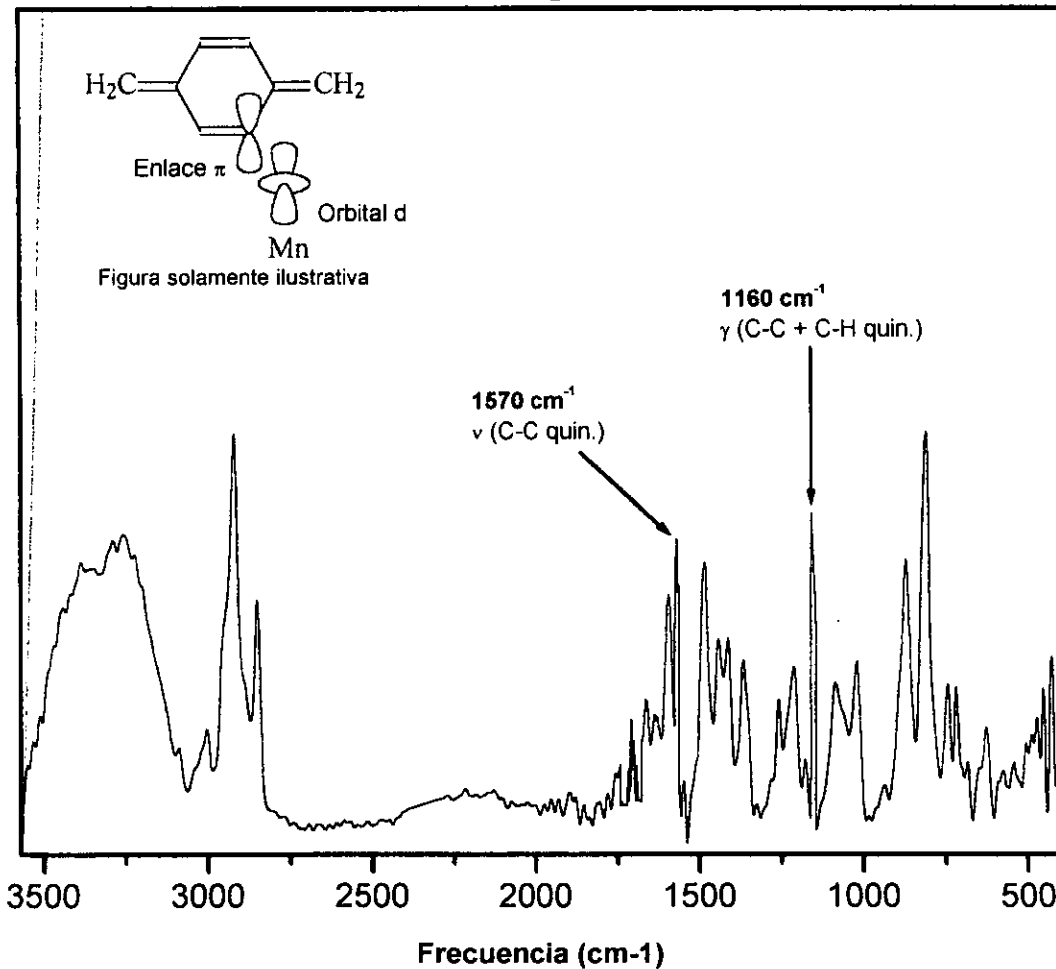


Figura 3.21.- Espectro de FTIR del sistema PX-Mn con asignación del segundo juego de bandas.

Al igual que para el sistema PX-Mg el primer juego de bandas permiten considerar una coexistencia de complejos iónicos nuevamente entre el metal y el PX, y que ésta se debe al fuerte carácter rico en electrones que se le atribuye al núcleo de metal, se han encontrado en la literatura datos de la facultad del Mn de formar compuestos iónicos con hidrocarburos insaturados y que presentan señales en la región de infrarrojo [10,11], pero además hay una diferencia con el Mg, el Mn es un metal de transición y debido a sus orbitales *d* puede formar complejos π que pueden presentar interacciones con los orbitales π del PX.

Como se puede observar en los espectros el nuevo juego de bandas presenta una intensidad considerable a comparación del primer juego, a este se le puede atribuir una existencia de ligaduras 1:1 y 2:1 entre el PX y el metal que son un estado de mayor energía y que se explica cuando estas bandas desaparecen con radiación como se observa en la figura 4.4.

La banda a 1570 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones del esqueleto del anillo quinónico en los complejos π que es diferente a la banda que muestra normalmente la señal del PX libre a 1590 cm^{-1} [12], la banda a 1160 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones de deformación que presentaría el anillo quinónico tanto en el esqueleto del anillo como en los enlaces C-H y que se puede suponer que son mayores en el PX-Mn formando los complejos π que en el PX libre.

Evidentemente el complejo π formado entre el Mn y la molécula de PX en la forma quinónica debe desaparecer cuando se active la polimerización debido a la conversión del PX quinónico a la forma bencénica, esto se detecta cuando se irradia el depósito, solo que para este caso se observó que para realizar la polimerización total del PX se le tuvo que dar una mayor cantidad de energía a la muestra, es decir la muestra tuvo que ser sometida mas tiempo a radiación que a las anteriores, es decir la banda del PX a 1590 cm^{-1} desapareció mucho mas tarde (aproximadamente entre el doble y el triple de tiempo que para la muestra PX-Mg).

El espectro de UV-Vis para la muestra en su etapa inicial como PX-Mn a temperaturas criogénicas y que se puede observar en la Figura 3.23 muestra una fuerte absorción en la región entre 300 y 350 nm, la cual es muy similar a la que muestra el espectro del sistema PX-Mg, el máximo de absorción de esta señal no se puede determinar debido a una saturación que presenta en la lectura el análisis y que no se

Absorbancia

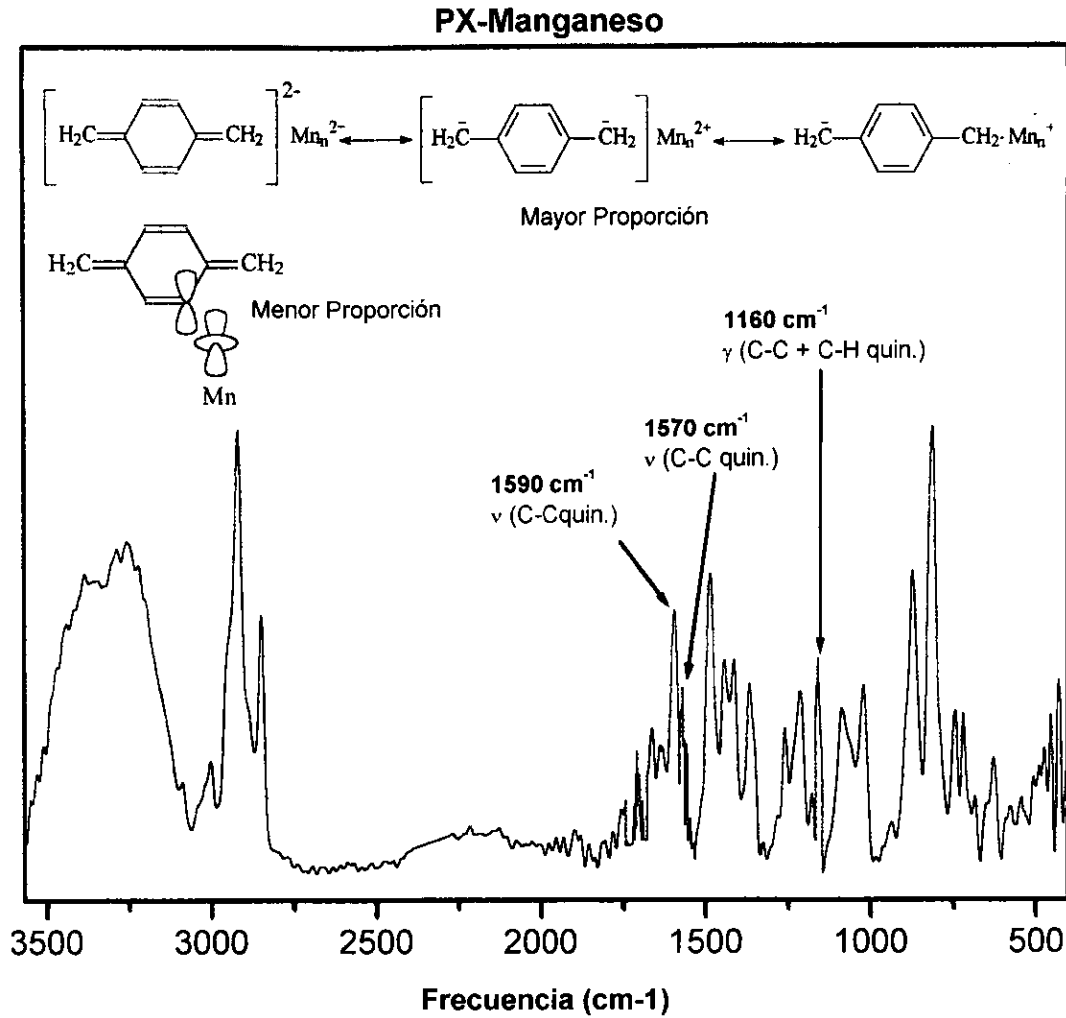
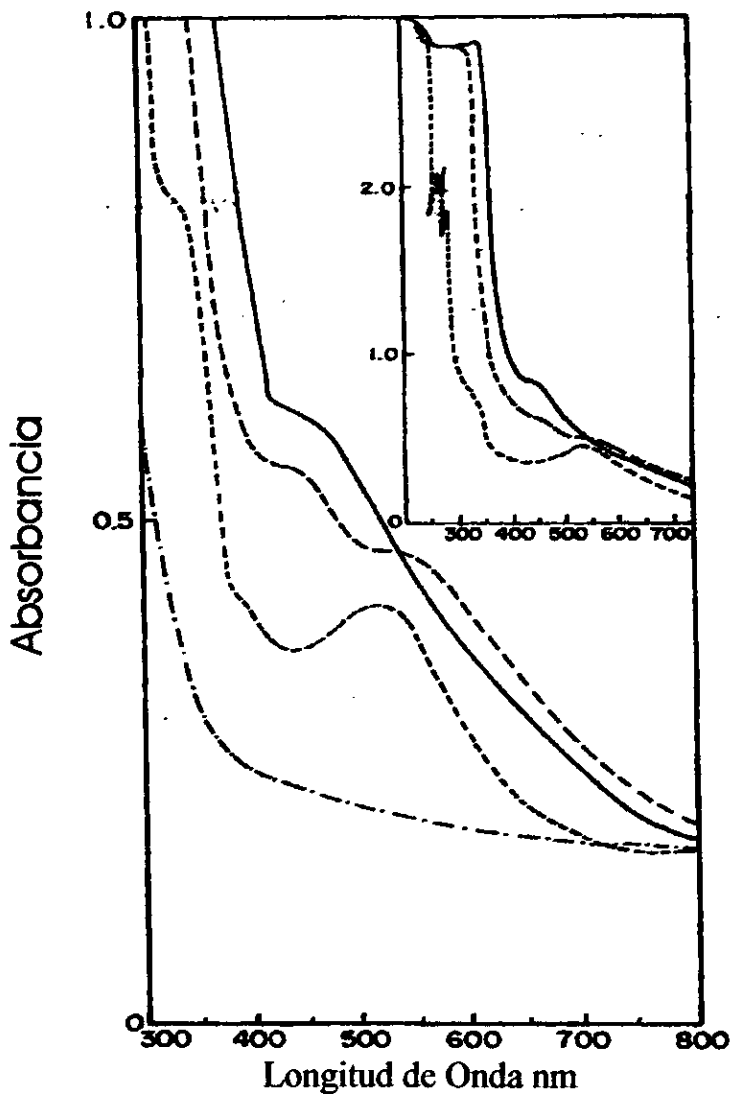


Figura 3.22.- Espectro de FTIR del sistema PX-Mn después de radiación.



- Condensado original a 77 K
- - - Muestra después de 1 hr. de radiación UV
- Muestra después de 2.5 hr de radiación UV a 77 K (polimerización completa).
- . - . Muestra después de almacenamiento de 12 hrs. a T_{Amb} en vacío.

Figura 3.23.- Espectro de UV-Visible del sistema PPX-Mn.

logra remediar con las variaciones de concentración cualitativas generadas en el material.

Al caracterizar la muestra ya irradiada, se observa una disminución en la intensidad de la banda a 420 nm hasta que desaparece, pero también comienza a crecer una banda en la región de los 510 a 520 nm, la absorción a 420 nm se le atribuye a los complejos π , y la banda 520 nm se atribuye a la formación de los complejos del Mn con los radicales poliméricos. Por analogía con el sistema PX-Mg se asume que los complejos iónicos PX-Mn se transforman a enlaces organo-manganeso σ del tipo de compuestos $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Mn}_n^-$ que refiere una incorporación del Mn dentro de la cadena polimérica y que debiera dar una señal entre los $460\text{-}480\text{ cm}^{-1}$, la cual no se tiene posiblemente por la baja concentración del metal.

Para este caso a diferencia del sistema PPX-Mg cuando se inicia la polimerización el único cambio que se observa es la desaparición de las bandas del monómero y de los complejos, y el crecimiento de las bandas del polímero, pero no se observa alguna nueva banda que indique algún tipo de interacción con el polímero, es decir que además de no haber señal de la formación de los enlaces σ C-H no hay señal de ningún otro tipo de compuesto o complejo, lo cual permite concluir que el Mn se encuentra en la forma de cúmulo.

Esta idea es comprobada por medio de un análisis de difracción de Rayos X, este análisis de la muestra no se incluye en el presente trabajo, pero se encuentra reportado [1], y se hace referencia a él para demostrar la existencia de los nano-cristales con las siguientes dimensiones espaciales d ; $4.00 \times 0.03 \text{ \AA}$, el cual coincide con el reflejo en (111) del Mn metálico, es importante señalar que los picos encontrados en el difractograma de Rayos X son de baja intensidad y anchos, lo cual evita su análisis cuantitativo.

Por último se realizó un análisis termogravimétrico a la muestra para conocer su estabilidad, la cual no presenta ningún cambio, ver figura 3.24.



Análisis de TGA del Sistema PPX-Mn

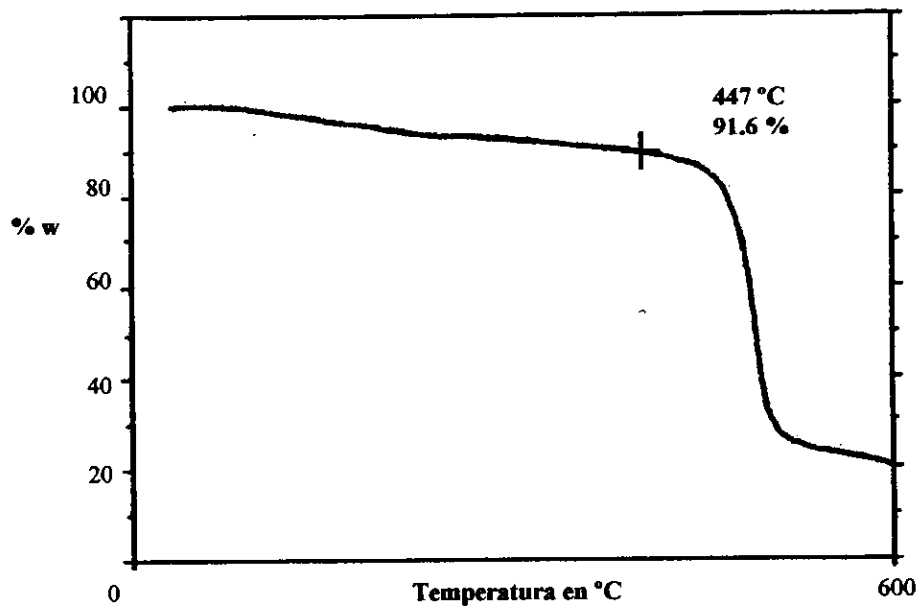


Figura 3.24.- Análisis de TGA para el sistema PPX-Mn.

Conclusiones

*Busco sin encontrar, escribo a solas,
no hay nadie, cae el día, cae el año,
caigo con el instante, caigo a fondo,
invisible camino sobre espejos
que repiten mi imagen destrozada,
piso días, instantes caminados,
piso los pensamientos de mi sombra,
piso mi sombra en busca de un instante,*

Conclusiones

Se consiguió reproducir satisfactoriamente la obtención de películas de PPX con el método de síntesis de Gorham W. F., el sistema se presentó en el trabajo. Este sistema además modificado para poder soportar las nuevas condiciones de operación experimentales es un gran logro, aun más, para la caracterización se diseñó un equipo con ventanas especiales y desmontables y requiriendo el manejo de substratos también específicos. Con el armado y puesta en marcha de este sistema se deja una buena parte de trabajo realizado para personas que necesiten trabajar con PPX's.

Los materiales compuestos obtenidos a partir de una matriz polimérica con cúmulos metálicos constituyen una nueva alternativa para cambiar principalmente propiedades de polímeros conocidos y crear materiales con propiedades distintas a las ya existentes, en el presente trabajo se logra comprobar como un buen camino para la obtención de estos materiales el método de polimerización de monómeros en presencia de metales.

Los datos obtenidos para cada uno de los tres metales estudiados además demuestran una respuesta diferente de interacción con el PX a temperaturas por debajo de los 190°C (77 K), y una respuesta particular durante la criopolimerización.

Después de la caracterización de las películas obtenidas se puede concluir para cada caso en particular.

En el caso del Mg:

Este metal mostró fuertes interacciones con el PX formando complejos iónicos con el monómero, al polimerizar el PX con estos complejos se obtuvo un polímero que presentaba interacciones entre el metal y el polímero, finalmente atribuidas a que el Mg entraba a formar parte de la cadena del polímero con enlaces químicos del tipo σ con el carbono, pero con el tiempo se degradaban y tendían a desaparecer las señales de estas



formaciones, obteniendo finalmente el agregado de metal atrapado en la matriz polimérica. Es importante señalar que la ventaja principal que se buscaba al agregarle el metal al polímero, era que el metal quedara encapsulado en la matriz del polímero para evitar la pérdida de estos agregados de metal por la coagulación de las mismas y perder las características de cúmulos.

En el caso de la Ag:

Desde que se comenzó a caracterizar el monómero con metal depositado no se observó ningún tipo de interacción entre éstos, lo cual se continuó presentando al caracterizar el polímero y obtener un espectro que hacía evidente la agregación del metal al no presentar interacciones con el polímero, es decir que desde el principio los pequeños cristales de plata quedaron atrapados en la película siendo un éxito la obtención de la película con los agregados de Ag.

En el caso del Mn:

Para el caso del manganeso al igual que el magnesio se obtiene un estado intermedio para la obtención del metal encapsulado, que consiste en la aparición de los mismos complejos iónicos que se obtuvieron con el magnesio y otro tipo de interacciones generadas por los orbitales *d* del manganeso, de los cuales se pierde señal de existencia al polimerizar la película y almacenar por tres días, período que es suficiente para que el metal deje de interactuar con el polímero y quede encapsulado en la matriz, esto fue comprobado por análisis de difracción de RX y publicado en la revista Polymer [1].

El análisis termogravimétrico dejó ver que las muestras mantienen su buena estabilidad térmica a altas temperaturas en atmósfera inerte, después de haber sufrido estas agregaciones de metales.

La caracterización de películas arroja los resultados necesarios para considerar que se obtuvieron buenos resultados en los tres casos que se presentaron en este trabajo.

Los cúmulos que se forman con átomos metálicos además de ser un puente entre el estado atómico y el macroscópico de la sustancia exhiben propiedades características y manifiestan propiedades fisico-químicas únicas. Con el presente trabajo se puede concluir que el método de síntesis implementado es viable para obtener materiales con cúmulos, al obtenerlos satisfactoriamente para nuestros metales. Ahora se debe continuar



el trabajo analizando las propiedades fisico-químicas, así como las posibles características catalíticas específicas que pueda presentar el material.

Además se puede evaluar la posibilidad de obtener materiales con agregados de metales con un mayor punto de fusión, utilizando la técnica de polimerización de monómeros en presencia de metales desarrollada en este trabajo y que propició buenos resultados, se propone en este trabajo la utilización de otros métodos de producción de vapores de metal como la técnica de arco eléctrico para elementos con temperaturas de fusión difíciles de alcanzar (arriba de 2,000 °C).

Referencias

Referencias

- [1] Alexandrova L, Espinosa Rodríguez E. *Polymer* 2001;42(2001)273-80.
- [2] Arest-Yakubovich AA, Basova RV, Birman EA. *Vysokomolek Soed B* 1979; 21(3):226-9.
- [3] Ebel HF, Wagner BO. *Chem Ver* 1971; 104(1):307-19.
- [4] Bogdanovic B, Liao S, Mynott R, Schlichte K, Westeppe U. *Chem Ver* 1984;117(4):1378-92
- [5] English PJQ, Katrizky AR, Tidwell TT, Topson R. *J Am Chem Soc* 1968;90(7):1767-74.
- [6] Gorham, WF. (Union Carbide Cor.), U.S. Patent 3 342 754, September 19,1967.
- [7] Gerasimov GN, Sochilin VA, Chvalun SN, Volkova LV, Kardash I. *Macromol Chem Phys* 1996;197(4):1387-93.
- [8] Szwarc, M.J. *Polym. Sci.* 1954,13,3.
- [9] Gorham, WF. *J. Polym. Sci.* 1966,A-1;4(2),3027, and references in it.
- [10] Wilkinson G, Cotton FA, Birmingham JM. *J Inorg Nucl Chem* 1956; 2:95-113.
- [11] Billups WE, Moorehead AW, Ko PJ, Margrave JL, Bell JP, McCormic FB. *Organometallics* 1988;7(10):2230-1.
- [12] Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* 4th ed.. New York: Wiley, 1986 (chap. 4).
- [13] Kubo S, Wunderlich B. *J. Polym. Sci.*, 1972;10 (1972)1949-66.
- [14] Alexandrova L, Vera-Graziano R. In: Salamone JC, editor. *Polymeric Materials Encyclopedia*, vol.9. Boca Raton, FL:CRC Press,1996.p.7180-9.
- [15] Kardash IE, Pebalk, AV,Pravednikov AN. *Chemistry and Application of Poly(p-xytylenes).* SSSR,1984,119,66.
- [16] Yang GR, Ganguli S. *J. of Cryst. Growth*; 183 (1998) 385-90.
- [17] Douglas AL, Roger AA. *Macromolecules*; 1995 (28) 5799-803.
- [18] Nikolaeva EV, Ozerin AE. *Mat. Sci. & Eng. C8-9* (1999) 217-23.
- [19] Gleb S, Vyacheslav Z. *J. Mater. Chem.*,1995, 5(1), 31-4.
- [20] Krasovsky AM, Tolstopyatov EM. *J. Appied Polym. Sci.*, vol.57(1995).



- [21] www.scsalpha.com/parylene
- [22] Beach WF, Lee C, Bassett DR, Austin TM. Union Carbide Corporation (1992).
- [23] Schmidt C, Stümpflen V, Wendorff H. *Acta Polymer*, 49, 232-235 (1998).
- [24] Bernd S, Friedel B, Oliver S. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 714-718 (1999).
- [25] *Structure Determination of Organic Compounds*, Pretsch E, Bühlmann. Springer (2000).
- [26] Octavio Paz. *Águila o Sol. Fragmentos de portadas de capítulos*




Anexos

INDICE DE FIGURAS

	pag.
1.1 Mecanismo propuesto para el proceso de Zwart.....	7
1.2 Esquema general para diferentes di- <i>p</i> -xilileno substituidos.....	10
1.3 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear del di- <i>p</i> -xilileno y poli- <i>p</i> -xilileno.....	12
1.4 Polimerización por método de Wurtz.....	13
1.5 Obtención del di- <i>p</i> -xilileno por pirólisis de <i>p</i> -xileno.....	13
1.6 Síntesis del DPX por eliminación de Hoffmann.....	14
1.7 Molécula de di- <i>p</i> -xilileno.....	15
1.8 Polimerización de DPX's asimétricos.....	16
1.9 Estructura química del PX en estado basal y excitado.....	17
1.10 Espectro de IR de <i>p</i> -xilileno.....	18
1.11 Gráfica de rapidez de crecimiento de cubrimiento contra presión de sistema a 20 y -20 °C....	19
1.12 Gráfica de crecimiento de recubrimiento contra temperatura de sustrato.....	20
1.13 Primera reacción de iniciación.....	21
1.14 Representación del esquema de la etapa de iniciación.....	21
1.15 Representación de la etapa de propagación.....	22
1.16 Reacción de propagación.....	22
1.17 Espectro de difracción de Rayos X para las fases α y β	25
1.18 Esquema de las celdas α -PPX.....	26
1.19 Esquema de la celda β -PPX.....	27
1.20 Espectro de Calorimetría Diferencial de Barrido con cambio de α -PPX a β -PPX.....	28
1.21 Esquema de síntesis de diversos copolímeros.....	30
1.22 Esquema de obtención de copolímeros de PPX's con monómeros vinílicos.....	31
1.23 Esquema de comparación de diferentes procesos de recubrimientos.....	31
1.24 Esquema del proceso de producción y deposición del PPX.....	32
3.1 Espectro de Infrarrojo del PX puro con asignaciones.....	46
3.2 Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mg inicial.....	47
3.3 Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mg final.....	48
3.4 Coexistencia de las especies iónicas en pares.....	49
3.5 Espectro de UV-Visible PX-Mg.....	50
3.6 Esquema de síntesis de películas con cúmulos de magnesio.....	51
3.7 Espectro de Infrarrojo del sistema PPX-Mg.....	52

3.8 Espectro de Infrarrojo del sistema PPX-Mg después de un tratamiento térmico.....	53
3.9 Análisis Termogravimétrico de la película.....	54
3.10 Componentes del copolímero.....	55
3.11 Fotografías superficiales por SEM de; (a) Película; (b) Película con metal.....	56
3.12 Análisis de composición química de; (a) Acumulación en superficie; (b) Superficie común.....	57
3.13 Esquema de síntesis de películas con plata.....	58
3.14 Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Ag.....	60
3.15 Espectro de Infrarrojo del sistema PPX-Ag.....	61
3.16 Espectro de UV-Visible del sistema PPX-Ag.....	62
3.17 Fotografía del sistema PPX-Ag en TEM.....	64
3.18 Espectro TGA de nuestro sistema PPX-Ag.....	65
3.19 Proceso de síntesis del sistema PPX-Mn.....	66
3.20 Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mn con asignación del primer juego de bandas.....	67
3.21 Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mn con asignación del segundo juego de bandas.....	68
3.22 Espectro de Infrarrojo del sistema PX-Mn después de radiación.....	70
3.23 Espectro de UV-Visible del sistema PX-Mn.....	71
3.24 Análisis de TGA para el sistema PPX-Mn.....	73



INDICE DE TABLAS

	pag.
1. Temperaturas de deposición para diferentes DPX	8
2. Propiedades eléctricas para diferentes poli- <i>p</i> -xililenos	9
3. Propiedades de superficie para diferentes poli- <i>p</i> -xililenos	9
4. Propiedades mecánicas para diferentes poli- <i>p</i> -xililenos	10
5. Disolventes para distintos poli- <i>p</i> -xililenos en función del sustituyente	11
6. Propiedades generales de materiales para recubrimiento	38
7. Propiedades de barrera de materiales para recubrimiento	39
8. Propiedades generales de los reactivos a utilizar	38
9. Propiedades generales de los metales a utilizar	39
10. Características espectrales de los nano-cristales en el sistema sólido	59