



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – UNIDAD IZTAPALAPA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) DE
BAJO PESO MOLECULAR
TESIS QUE PRESENTA LA
I.Q. NORMA LIDIA NEGRETE HERRERA
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUÍMICA
JULIO DE 2001**

[Faint, illegible text, possibly a stamp or signature]

ASESORES:

**DR. JAVIER REVILLA VÁZQUEZ
DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

Av. Michoacán y la Purísima s/n, Col. Vicentina, 09340
Postal 55-534, México D.F. Tels. 5 804 46 00, Fax: 5 804 46 66

DEDICATORIAS

A DIOS, por todas sus bendiciones, amor y enseñanzas que me han permitido, hoy, realizar otro de mis sueños, Gracias Padre.

A MI MADRE, Aurora Herrera Vargas, el ser humano que más admiro y amo por su fortaleza y dedicación, inculcándome siempre, con su ejemplo, el deseo de superación y a quien nunca tendré palabras suficientes, ni cosa alguna para expresarle mi profundo agradecimiento por todos y cada uno de los sacrificios que ha tenido que pasar para que, hoy, yo cumpla esta meta en mi vida; por eso y por mucho más te dedico este trabajo. Gracias Madre.

A MIS HERMANOS, David, Felipe, María, Manuel, Lupe, Iván e Isaac, porque sin su apoyo siempre incondicional y amor no lo hubiera podido lograr. Realmente me siento muy afortunada de tenerlos a mi lado; estoy muy orgullosa de ustedes, los Amo.

A MIS SOBRINOS, con quien he compartido tantos momentos en mi vida, y a quienes quiero mucho.

A MIS AMIGOS, a quienes agradezco su apoyo y amistad en todo momento, Gracias por todos los momentos compartidos.

AGRADECIMIENTOS

Con especial reconocimiento a mis asesores, Dr. Alberto Rojas Hernández y Dr. Javier Revilla por el completo apoyo durante la realización de este trabajo, pero sobre todo por la confianza y las grandes aportaciones que han realizado en mi formación profesional, Mil Gracias.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez por sus valiosos comentarios y apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. Humberto Vázquez Torres, por sus valiosos comentarios y sugerencias a este trabajo.

Al Dr. Leonardo Ríos Guerrero, por la confianza y apoyo desinteresado.

A la Q. Graciela Flores por el apoyo y valiosos comentarios, pero sobre todo, por aguantarme durante mi estancia en el CID.

Al Dr. José Antonio O' Reilly, por su ayuda en este proceso.

A la M. Q. Eloisa Ánleu, por las facilidades y ayuda prestada en la determinación de pesos moleculares por dispersión de luz y por el tiempo invertido.

A M.C Luis Lartundo Rojas, por las micrografías de SEM.

A Víctor Hugo Lara Corona, por las mediciones de rayos-X.

A los miembros del jurado: Dra. Judith Cardoso Martínez, Dr. Enrique Saldívar Guerra y Dr. Alberto Rojas Hernández, por sus valiosos comentarios y sugerencias a este trabajo.

Al centro de investigación y Desarrollo Tecnológico (CID), Grupo GIRSA, por el apoyo económico y por permitirme utilizar sus instalaciones.

Dr. Rodolfo O. Esquivel Olea por su apoyo durante la maestría.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme realizar mi formación académica profesional en sus aulas y laboratorios.

Al Área de Química Analítica y específicamente a la Dra. Ma. Teresa Ramírez S., por su apoyo en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, un reconocimiento por el financiamiento económico otorgado durante mis estudios de maestría.

ÁREA DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

ÍNDICE

| | | |
|--|---------------|-----------|
| Resumen..... | 225981 | 1 |
| Objetivos..... | | 6 |
| CAPÍTULO 1 | | |
| INTRODUCCIÓN GENERAL..... | | 7 |
| 1.1.- Polímeros solubles en agua..... | | 8 |
| 1.2.- Poli(ácido acrílico)..... | | 9 |
| 1.2.1.- Propiedades..... | | 9 |
| 1.2.2.- Polimerización..... | | 14 |
| 1.2.3.- Principales aplicaciones..... | | 19 |
| Referencias..... | | 22 |
| CAPÍTULO 2 | | |
| SÍNTESIS DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) DE BAJO PESO MOLECULAR..... | | 24 |
| 2.1.- Equipo y accesorios..... | | 25 |
| 2.2.- Reactivos utilizados..... | | 25 |
| 2.3.- Etapa exploratoria..... | | 28 |
| 2.3.1.- Síntesis en lotes..... | | 28 |
| 2.3.1.1.- Determinación del Peso Molecular por viscosimetría..... | | 32 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.1.1.1.- Resultados y Discusión..... | 35 |
| 2.3.2.- Síntesis en semicontinuo | 39 |
| 2.3.2.1.- Diseño de experimentos..... | 43 |
| 2.3.2.1.1.- Determinación del Peso Molecular por GPC..... | 45 |
| 2.3.2.1.1.1.- Resultados y Discusión..... | 46 |
| 2.4.- Síntesis a diferentes pH de reacción..... | 50 |
| 2.4.1.- Fracción de ionización..... | 51 |
| 2.4.2.- Determinación del grado de conversión..... | 52 |
| 2.4.3.- Determinación del peso molecular por dispersión de luz estática..... | 54 |
| 2.4.3.1.- Resultados y Discusión..... | 57 |
| Conclusiones del capítulo 2..... | 62 |
| Referencias..... | 64 |
| CAPÍTULO 3 | |
| CARACTERIZACIÓN DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) DE BAJO PESO MOLECULAR OBTENIDO A DIFERENTES pH DE REACCIÓN..... | 66 |
| 3.1.-Determinación de la temperatura de transición vítrea..... | 67 |
| 3.1.1.- Generalidades..... | 67 |
| 3.1.2.- Metodología..... | 70 |
| 3.1.3.- Resultados y Discusión..... | 73 |
| 3.2.- Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 103 |
| 3.2.1.- Generalidades..... | 103 |
| 3.2.2.- . Metodología..... | 105 |
| 3.2.3.-.- Resultados y Discusión..... | 107 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.-Morfología | 115 |
| 3.3.1.- Generalidades..... | 115 |
| 3.3.2.- Metodología..... | 117 |
| 3.3.3.- Resultados y Discusión..... | 118 |
| Conclusiones del capítulo 3 | 129 |
| Referencias..... | 132 |
| | |
| CAPÍTULO 4 | |
| CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES | 137 |
| | |
| APÉNDICES | 141 |
| | |
| Apéndice I | |
| Memoria de cálculo para la determinación de peso molecular por viscosimetría..... | 142 |
| Referencias..... | 145 |
| | |
| Apéndice II | |
| Memoria de cálculo para la determinación de la variación del índice de refracción en función de la concentración (dn/dc)..... | 146 |
| Referencias..... | 151 |
| | |
| Apéndice III | |
| Calibración del DSC con temperatura modulada..... | 152 |
| Referencias..... | 155 |

Apéndice IV

| | |
|---|-----|
| Modelos utilizados en dispersión de luz estática para la determinación del peso molecular peso promedio (Mw)..... | 156 |
| Referencias..... | 160 |

Apéndice V

| | |
|--------------------------------|-----|
| Espectroscopía infrarrojo..... | 161 |
| Referencias..... | 162 |

RESUMEN

El ácido acrílico o ácido propenoico (fig. 1) fue sintetizado, en 1843, a través de la oxidación de la acroleína ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$). Su polimerización, que dió como resultado el poli(ácido acrílico) (fig. 2), se realizó por primera vez en 1872. Sin embargo, a pesar de que se realizaron considerables investigaciones sobre las síntesis, química y polimerización del ácido acrílico y sus correspondientes ésteres, no fue sino hasta 1930 que los obstáculos técnicos de la manufactura y manejo de este monómero fueron resueltos; momento a partir del cual empezó el auge del poli(ácido acrílico) y sus derivados^{1,2}.

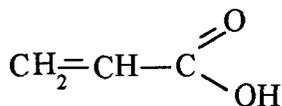


Fig. 1.- Monómero de ácido acrílico

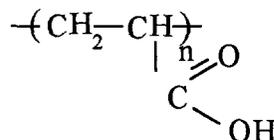


Fig. 2.- Poli(ácido acrílico)

El poli(ácido acrílico) (PAA) y sus derivados están entre los polímeros más versátiles usados en la industria³; ya que funcionan como dispersantes, espesantes, inhibidores de corrosión, secuestrantes, floculantes y como polímeros superabsorbentes. Sus principales aplicaciones están en el área textil, manufacturera y de papel, en la formulación de cosméticos y detergentes de alto desempeño, en tratamiento de aguas residuales y recuperación secundaria del petróleo. Otros mercados incluyen aplicaciones en la agricultura (como intercambiador débil de cationes, para desalinizar terrenos salitrosos y ablandar terrenos duros readaptándolos para el cultivo) en baterías eléctricas y aislamiento de cables. Últimamente se ha promovido un desarrollo altamente potencial en la industria farmacéutica, como agente de liberación controlada, microencapsulación de drogas, biocatalizadores, sensores, membranas, etc., además de participar en una gran cantidad de formulaciones para látex y copolímeros, desempeñando diferentes funciones⁴.

Desde el punto de vista teórico, el poli(ácido acrílico) juega un papel clave en cualquier discusión de las propiedades y comportamiento de los polímeros sintéticos solubles en agua, debido a que es el ácido policarboxílico sintético más simple. Estudios del PAA en su forma no ionizada, parcialmente ionizada y completamente ionizada, proporcionan información sobre la interacción entre grupos ácidos carboxílicos y iones carboxilato en el disolvente, y entre estos y las moléculas del disolvente, contraiones y cualquier otro soluto presente; lo que ayuda en la interpretación del comportamiento de biopolímeros que contienen grupos ácidos carboxílicos, particularmente en polisacáridos y proteínas².

Existe una gran cantidad de estudios respecto al comportamiento químico y cinético, así como en la caracterización fisicoquímica, térmica y reológica del poli(ácido acrílico) a través de técnicas como dispersión de luz estática y dinámica, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, viscosimetría, microscopía electrónica, espectroscopía de infrarrojo, rayos-X y resonancia magnética nuclear. Sin embargo, la gran mayoría de los trabajos que se encuentran reportados, se enfocan a la síntesis^{4,6,15-20} y caracterización del PAA de alto peso molecular⁸⁻¹⁰ y aun cuando hay algunos estudios sobre la caracterización de PAA de bajo peso molecular^{21,22}, no especifican condiciones de reacción y modos de preparación de la muestra en una forma bien definida y debido a que es información clave, la comparación entre datos es poco factible.

En los últimos años el consumo del poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ($M < 100,000$) soluble en agua se ha incrementado a una velocidad de 28.5% por año³. Este crecimiento se debe principalmente al incremento en la demanda como base para detergentes y su aplicación en la formulación de látex y adhesivos para diversas aplicaciones que requieren bajo peso molecular. En contraste, el consumo de polímeros de alto peso molecular ha disminuido en un promedio de 11.5% por año; esta disminución en la demanda se debe principalmente a la competencia de la poliacrilamida en diversas aplicaciones³.

El objetivo del presente trabajo es determinar las condiciones de reacción para obtener un poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular en medio acuoso; así como sus propiedades y su

dependencia de las condiciones de reacción. El trabajo experimental, desarrollado con este fin, consistió de la síntesis en solución del poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ($M < 100,000$) y la caracterización de los materiales obtenidos.

El trabajo de tesis incluye, en el capítulo 1, la revisión general de los conceptos teóricos relacionados con el poli(ácido acrílico), sus características físicas y fisicoquímicas, así como la descripción de sus principales aplicaciones.

En el capítulo 2 se describe el desarrollo experimental, el equipo y las sustancias usadas durante la síntesis. La parte experimental se dividió en dos etapas: la primera de ellas consistió de una serie exploratoria; la cual tuvo la finalidad de encontrar las condiciones de reacción necesarias que permitieran obtener un polímero de bajo peso molecular. Una vez logrado este objetivo, se procedió a analizar el efecto del pH de reacción en el poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular. En ambas etapas se determinaron los pesos moleculares de los materiales obtenidos y se describen las técnicas y procedimientos que fueron utilizados en cada caso.

En el capítulo 3 se muestran los resultados de la caracterización de los materiales obtenidos a diferentes valores de pH en el medio de reacción, empleando diversas técnicas, como calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica (ME), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y rayos-X (Rx). Poniendo especial énfasis en el comportamiento térmico medido con calorimetría diferencial de barrido a temperatura modulada¹¹⁻¹³.

En el capítulo 4 se presenta una conclusión general del trabajo con base en los resultados y se dan las proyecciones que podrían establecerse. Por último se muestra un apartado de apéndices.

REFERENCIAS

1. Nemeč J.W., Bauer W., *Encyclopedia of polymer science y engineering*, 2nd ed., Wiley, New York (1988).
2. Molyneux P., *Water-soluble synthetic polymers*, Vol. 1, 4th ed., Hanser publisher (1985).
3. Chemical Economics Hybook-SRI Internacional Water-Soluble Polymers.
4. Molyneux P., *Water-soluble synthetic polymers*, Vol. 2, 4th ed., Hanser publisher (1985).
5. Bautzenberg H., *Polyelectrolytes*, 2nd ed., Hanser publisher (1994).
6. Cutié S.S., Smith P.B., Henton D.E., *J. Polym. Sci.*, **35**, 2029-2047 (1997).
7. Kabanov V.A., Topchiev D.A., *J. Polym. Sci.*, **11**, 153-159 (1974).
8. Bandrup J., Immergut E.H., Eds.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York (1989).
9. Scott R.A., Peppas N.A., *AIChE Journal*, **43**, 135-144 (1997).
10. Kolthoff M., Miller I.K., *J. Polym. Sci.*, **73**, 3055-3059 (1995).
11. Sarkar S., Adhikan M.S., *Journal of Applied Polymer Science*, **39**, 1061 (1990).
12. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **260**, 1-16 (1995).
13. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **261**, 183-192 (1995).
14. Zanier A., *Termochimica Acta*, **287**, 203-217 (1996).
15. Cabaness W. R. y T. Y. Lin, *J. Polym. Sci. A-1*, **9**, 2155 (1971).
16. N.S. Enikolopyan y B.R. Smirnov, *J. Polym. Sci.*, **19**, 879 (1981).
17. A.F. Burczyk y K.F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci.*, **22**, 3255 (1984).

18. Zhao, X., S. Zhu, A. E. Hamielec y R.H. Pelton, *Macromol. Symp.*, **92**, 253-259 (1995).
19. Anuradha Rangarai y Animesh K. Rakshits, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 45-56 (1997).
20. David E Henton, y Cynthia Powell, *J. Polym. Sci.*, **5**, 591-600 (1996).
21. Mohammed M. Al-Najar y Esam Z. Hamad, *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2083-2087 (1996).
22. L. J. Thompson y Hughes, *J. Polymer Sci.*, **22**, 509-526 (1956).

OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de este trabajo, consistió en sintetizar poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ($M < 100,000$) en solución acuosa; y la caracterización de los materiales obtenidos.

Para alcanzar dicho objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares.

1. Establecer una serie de condiciones necesarias para obtener un polímero de ácido acrílico de bajo peso molecular, en solución acuosa.
2. Determinar las propiedades térmicas y morfológicas de los polímeros obtenidos.
3. Establecer la relación que existe entre condiciones de reacción y propiedades finales, es decir la relación síntesis-morfología-propiedades.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.- POLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA

La gran mayoría de polímeros o materiales basados en polímeros, que se encuentran en el mercado de los materiales, son insolubles en agua, y en muchos casos se requiere que así sea, por razones concernientes con su aplicación y usos finales.

Sin embargo, hay un grupo relativamente pequeño pero muy importante, que es el grupo de los polímeros solubles en agua, los cuales son polímeros orgánicos que se disuelven o dispersan en el agua, modificando así las propiedades físicas del sistema acuoso. Dichos polímeros contienen grupos hidrofílicos en la cadena principal o en ramificaciones incorporadas en el esqueleto principal. Los grupos hidrofílicos pueden ser del tipo no iónicos, catiónicos, aniónicos o anfotéricos.

Los polímeros solubles en agua son obtenidos a partir de una vasta fuente de recursos, pudiendo ser clasificados de acuerdo a su origen en: naturales, naturales modificados (semisintéticos) y sintéticos¹:

Los polímeros naturales solubles en agua son aislados de plantas, fuentes microbianas o animales; como ejemplo están los biopolímeros, aunque este último término es frecuentemente restringido a materiales activamente involucrados en el funcionamiento de sistemas biológicos.

Los polímeros semisintéticos solubles en agua son derivados de la modificación química de polímeros naturales o de fuentes microbianas.

Los polímeros sintéticos solubles en agua son obtenidos por polimerización de monómeros obtenidos de la industria petrolera, seguidos por la modificación química, los cuales pueden ser aniónicos, catiónicos o no-iónicos. Entre las características más importantes de estos polímeros están su carácter iónico, su peso molecular y su grado de modificación química.

Estos pueden exhibir tres tipos de comportamiento iónico o electroquímico: no-iónico (v.g. óxido de polietileno), aniónico (v.g. sales de ácido poliacrílico) y catiónico (v.g. polietilenimina). Las propiedades de los polímeros aniónicos y catiónicos son fuertemente influenciadas por el grado de ionización, el cual es controlado básicamente por el pH y la naturaleza y la concentración del contraión²⁻³.

Dentro de la enorme gama de los polímeros sintéticos solubles en agua, está el poli(ácido acrílico) y sus sales; los cuales, desde el punto de vista industrial tienen un vasto campo de aplicaciones que van desde los cosméticos hasta la medicina, pasando por una gran cantidad de formulaciones aplicadas a diferentes usos. Desde el punto de vista teórico, el estudio sobre el poli(ácido acrílico) permite entender comportamientos de moléculas biológicas que contienen grupos acrilatos difíciles de estudiar. Por lo cual, el estudio de sus síntesis y propiedades es importante. En la siguiente sección se dará una introducción sobre sus propiedades, polimerización y usos.

1.2.- POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)

1.2.1.- PROPIEDADES

Ya que el poli(ácido acrílico) es obtenido por la polimerización del monómero de ácido acrílico, a continuación se verán algunas de sus propiedades más importantes.

Monómero de ácido acrílico

El ácido acrílico es un líquido incoloro, de olor penetrante, muy parecido al ácido acético. A bajas temperaturas (aproximadamente 10°C) se congela para formar cristales prismáticos incoloros. Es miscible en agua, metanol, etanol, benceno, cloroformo, etiléter, acetona y disolventes similares. En la tabla 1.2.1 y 1.2.2 se muestran algunas de las propiedades físicas y termodinámicas de este monómero⁴⁻⁵.

El ácido acrílico es moderadamente tóxico, cuando es ingerido o absorbido a través de la piel. Cuando es ingerido, puede causar severas quemaduras intestinales y daño al conducto gástrico. El líquido es fuertemente corrosivo a la piel, y especialmente a los ojos, y puede destruir tejidos en tiempos de contacto relativamente cortos⁴.

La protección requerida para manejar con seguridad el ácido acrílico son guantes para ácidos, ropa de protección, lentes de protección y buena ventilación en el lugar de trabajo⁴.

La sales metálicas del ácido acrílico pueden ser preparadas por la neutralización con hidróxidos, carbonatos o por saponificación del metil éster con bases que son, por lo menos, tan fuertes como el hidróxido de calcio. Las sales que han sido reportadas incluyen: amonio, sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, zinc, mercurio, níquel, plata, y acrilato de calcio. Los acrilatos de sodio y amonio son solubles en agua y ligeramente solubles en etanol⁶.

Tabla 1.2.1
Propiedades termodinámicas del ácido acrílico^{4,12}.

| <i>Propiedad</i> | <i>Valor</i> |
|--|-------------------------|
| Calor específico, Cal/°Cg a 25°C | 0.66 |
| Coefficiente de expansión cúbico, grad ⁻¹ a 20-25°C | 9.76 x 10 ⁻⁴ |
| Constante de disociación | 4.20 |
| Calor de combustión (líquido), Kcal/mol | 327.3 |
| Calor de formación (líquido), Kcal/mol | -91.5 |
| Calor de neutralización, Kcal/mol | -13.85 |
| Calor de vaporización, Kcal/mol | 10.9 |
| Calor de fusión, cal/g | 37.02 |

Tabla 1.2.2
Propiedades físicas del ácido acrílico^{4,12}.

| <i>Propiedad</i> | <i>% ácido</i> | <i>Temperatura °C</i> | <i>Valor de la propiedad</i> |
|--|--------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Punto de fusión (°C) | 99.3 | | 13.5 |
| | 99.0 | | 13.2 |
| Índice de refracción | 99.3 | 25 | 1.4185 |
| | 99 | 25 | 1.4182 |
| | 99 | 20 | 1.4202 |
| Viscosidad (cP) | 99.3 | 25 | 1.149 |
| | 99 | 25 | 1.156 |
| | 99 | 20 | 1.232 |
| Calor de polimerización (- ΔH , Kcal/mol) | glacial | | 18.5 |

Poli(ácido acrílico)

Dentro de las propiedades más importantes del polímero de ácido acrílico (PAA), están las siguientes:

Temperatura de transición vítrea (Tg).- Respecto a esta propiedad, existen diferentes valores reportados para el poli(ácido acrílico); sin embargo, el valor típicamente usado es de 106 °C¹².

Índice de refracción.- El índice de refracción de los polímeros proporciona importante información sobre las propiedades físicas que puede ser utilizada para la caracterización del polímero. El PAA tiene un valor de 1.527 a 25°C¹².

Solubilidad.- La solubilidad del poli(ácido acrílico) varía de manera compleja con la concentración, la temperatura, la estructura (tacticidad) y el grado de la neutralización. Puede disminuir cuando baja la temperatura, pero la precipitación normalmente no ocurre en soluciones acuosas frías a menos que la concentración y el peso molecular sean muy altos. En dioxano, cuando se utiliza como disolvente, su solubilidad disminuye cuando se incrementa la temperatura. Una disminución en solubilidad cuando incrementa la temperatura es común con compuestos que forman puentes de hidrógeno^{4,5}.

Viscosidad de soluciones diluidas.- Cuando el poli(ácido acrílico) está disuelto en dioxano o un medio en el cual el ácido no está ionizado, la viscosidad específica reducida varía linealmente con la concentración, siguiendo la ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' c [\eta]^2 \quad [1.2.1]$$

Donde $[\eta]$, es la viscosidad intrínseca, c es la concentración en gramos por unidad de volumen de solución y k' es la constante de Huggins.

Si la viscosidad es medida en agua, disolvente en donde el polímero puede ionizarse, la viscosidad específica reducida del polímero aumenta con la dilución, en vez de disminuir, y algunas veces dependiendo del peso molecular y otros factores, pasa a través de un máximo y después cae.

Cuando las soluciones acuosas del PAA no son neutralizadas las cadenas del polímero se expanden, debido a las interacciones iónicas intramoleculares. Por lo tanto, las soluciones acuosas del poli(acrilato de sodio) tienen mucho más alta viscosidad que las soluciones acuosas de ácidos no neutralizados. Durante la neutralización, la viscosidad específica reducida aumenta rápidamente entre 20 y 50% de neutralización, alcanza un valor máximo alrededor de 70% y después alrededor del 80% de neutralización empieza a disminuir lentamente¹¹⁻¹³.

Titulación y fuerza iónica.- El poli(ácido acrílico) es un ácido débil y, por lo tanto, sus curvas de titulación (pH en función de la fracción neutralizada) aumentan más lentamente cuando se incrementa la neutralización. La forma de la curva de titulación tiene dos consecuencias inmediatas: Primero, este poliácido es un excelente buffer en el intervalo de pH de 4 a 6, y segundo es difícil de titular precisamente cuando se disuelve únicamente en agua. Sin embargo, si la titulación es realizada en una solución de NaCl de 0.01-1 N el punto final y la forma son precisas, debido a que las cargas se neutralizan teniendo un comportamiento de un polímero no iónico.

Durante la titulación del poli(ácido acrílico), a un valor de pH cercano a la mitad de la neutralización, no se alcanza un valor de equilibrio rápidamente, ya que se requiere tiempo para llegar a ser constante, frecuentemente horas, si el peso molecular es alto. Por lo tanto hay que tener cuidado sobre todo si con ese valor se quiere determinar el pKa.^{14,15}

Enlace con cationes.- Estudios de propiedades osmóticas y de transporte de poli(acrilato de sodio) y otras sales, muestran que los cationes pequeños se comportan como si muchos de ellos estuvieran enlazados al anión polimérico; aun cuando todavía no se sabe exactamente la naturaleza de esta interacción.

Las sales de metales alcalinos del poli(ácido acrílico) no son fácilmente convertidos a ácido libre por diálisis ordinarias, ya que se requiere de electrodiálisis o tratamientos con resinas de intercambio iónico para liberar el poliácido¹³.

Tacticidad.- Durante la polimerización, sucesivas unidades de monómero llegan a ser incorporados a la cadena del polímero con configuraciones que pueden ser las mismas u opuestas a las unidades de monómero iniciales, la distribución de esta configuración (tacticidad) depende del monómero, la temperatura de polimerización, y el disolvente. En el caso del PAA sintetizado por radicales libres, la configuración obtenida es básicamente atáctica (las unidades están aleatoriamente orientadas). Las configuraciones isotáctico (las unidades de monómero en la cadena del polímero tienen la misma orientación con respecto a la cadena principal) y sindiotáctico (la orientación es alternada de forma regular), generalmente son obtenidas en medios no acuosos.

La tacticidad del poli(ácido acrílico) no puede ser medida directamente, pero puede ser determinada por:

- (a) La preparación de polímeros de compuestos de tacticidad conocida, por un método el cual no cause racemización (cambio de configuración).
- (b) Convirtiendo el poli(ácido acrílico) en compuestos en los cuales la tacticidad pueda ser medida⁴.

1.2.2.- POLIMERIZACIÓN

El poli(ácido acrílico) está clasificado como un polielectrolito aniónico débilmente ácido². Su polimerización se lleva a cabo vía radicales libres, ya sea con el monómero en su forma ácida o con sus respectivas sales. La polimerización procede principalmente en

solución acuosa; sin embargo, medios no acuosos y emulsión inversa o suspensión inversa pueden también ser utilizados⁶⁻⁷.

Polimerización Por Radicales Libres del PAA.

Uno de los mecanismos más importantes a través de los cuales se puede obtener el PAA es la polimerización por radicales libres. Su cinética tipifica la polimerización en cadena, con tres etapas esenciales:

a).- La iniciación.

La reacción es iniciada por la acción de radicales libres, eléctricamente neutros o especies cargadas con un electrón desapareado. Los Radicales libres en agua pueden ser generados en tres formas diferentes:

- 1.- Por descomposición térmica de peróxidos orgánicos o inorgánicos solubles en agua (v.g. persulfato de sodio, amonio o potasio) o por compuestos azo (v.g. 2,2-azo-bis-isobutironitrilo) en medio no acuoso.
- 2.- Por reacción redox de un peroxi compuesto, incorporando o no un metal de transición.
- 3.- Por irradiación del sistema acuoso con rayos γ o X de tal forma que se generen radicales $H\cdot$ o $OH\cdot$.

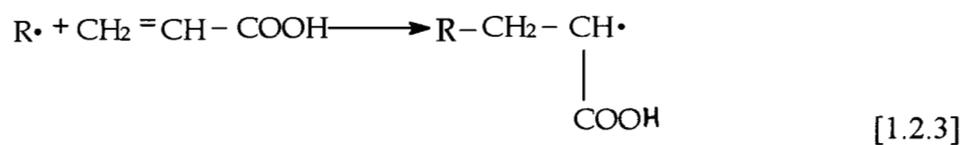
La iniciación procede en dos pasos:

El primero es la formación de radicales libres por cualquiera de las reacciones mencionadas anteriormente. Comúnmente por la disociación homolítica de una molécula de iniciador (I)

se producen un par de radicales ($R \cdot$) en una reacción de primer orden con una constante de velocidad k_d .

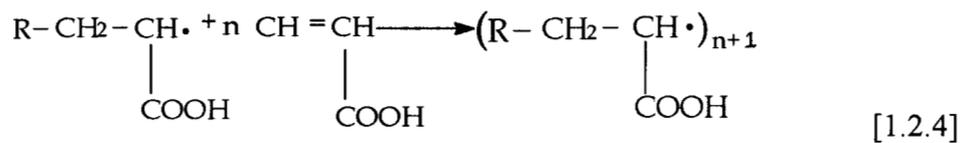


El segundo paso es la adición de la primer molécula de monómero (M) a este radical para formar la especie propagadora (primer radical).



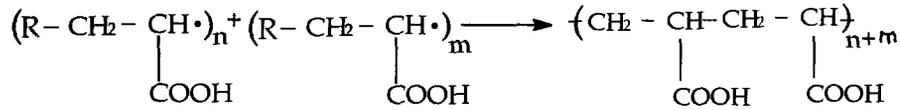
b).- La Propagación.

La propagación ocurre rápidamente por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero, creando un nuevo radical con la misma identidad, excepto por un mayor peso molecular.



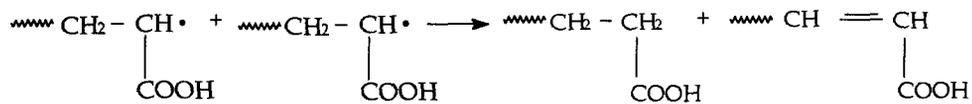
c).- La terminación.

La terminación toma lugar por una reacción bimolecular entre radicales.



[1.2.5]

Por desproporción



[1.2.6]

Velocidad de Polimerización.

Si suponemos, para el balance de la ecuación de velocidad (R_p), que k_p y k_t sean independientes del tamaño del radical, y que la concentración de los radicales tenga valores de estado estacionario, obtenemos:

$$R_p = k_p \left(\frac{fkd}{kt} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [M] \quad [1.2.7]$$

Donde:

$[I]$ = Concentración del iniciador

$[M]$ = Concentración del monómero.

f = La eficiencia del iniciador, que es la fracción de radicales producidos en el paso de iniciación que realmente empiezan cadenas de polímero.

La ecuación anterior es válida particularmente en soluciones bastante diluidas. Con concentración de monómero más alta se observa frecuentemente una autoaceleración en la velocidad de polimerización.

En el caso del PAA, la velocidad de polimerización en solución medio acuoso o en sistemas que contienen agua, dependen del valor de pH, las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas, la fuerza iónica, la naturaleza del contraión, y la composición del disolvente.

Otro factor importante que puede influenciar la velocidad de reacción y, por lo tanto, el peso molecular del polímero resultante es la transferencia de cadena, pudiendo ser hacia el monómero, el polímero o el disolvente.



En los tres primeros casos la transferencia de cadena resulta en un decremento en el tamaño de la cadena propagadora de polímero. Si el radical $T \cdot$ reinicia la polimerización con una velocidad comparable a la del radical propagador original, no hay cambio sobre la velocidad total de polimerización. Cuando la reiniciación es más lenta, se observa una disminución en la velocidad de polimerización. Casos especiales son la retardación y la inhibición.

1.2.3.- PRINCIPALES APLICACIONES

El poli(ácido acrílico), así como sus correspondientes sales, están entre los polímeros más versátiles debido a que proporcionan excelentes propiedades a una amplia variedad de productos. Sus características de desempeño, las cuales imparten diferentes grados de dureza, durabilidad y temperaturas de transición vítrea, promueven su consumo en muchas aplicaciones, tales como¹.

A).- Espesantes

El PAA es versátil como espesante debido a que pequeñas cantidades de polímero (del orden de 0.1-2%) en un medio predominantemente acuoso forman productos en el intervalo de geles a líquidos dependiendo de la cantidad de polímero agregado; así como del peso molecular de éste. Se utiliza como espesante en látex naturales y sintéticos para facilitar la inmersión y recubrimiento. También en cosméticos, cremas, lociones, fijadores para pelo. Para espesar y suspender pigmentos, agentes de pulido y emulsiones. También actúa como adhesivo temporal que contribuye a la resistencia en las cerámicas antes de cocerse.

B).- Textiles

Durante el procesamiento de las fibras textiles éstas son sujetas a bastante manejo mecánico. Para prevenir el daño a las fibras durante el maquinado y tejido de las fibras, son recubiertas con tratadas con poli(ácido acrílico).

C).- Resinas de intercambio iónico

El poli(ácido acrílico) puede ser polimerizado con divinilbenzeno para fabricar resinas de intercambio iónico, las cuales funcionan muy bien bajo circunstancias donde la

presencia de un ácido fuerte debe ser evitada, como por ejemplo en la recuperación de antibióticos y en las soluciones de azúcar donde los ácidos fuertes pueden causar inversión.

D).- Polímeros Superabsorbentes

La demanda del poli(ácido acrílico) y sus copolímeros creció dramáticamente de mediados a finales de lo 80's como resultado de la exitosa introducción de polímeros superabsorbentes (SAPs) muchos de los cuales están basados en poli(acrilato de sodio). Este tipo de material puede absorber hasta 40 veces su peso en agua.

E).- Detergentes

Los polímeros de ácido acrílico y sus copolímeros son utilizados como co-vehículos con zeolitas en detergentes en polvo, como agentes quelantes para la eliminación de iones calcio y magnesio, y como agentes antiincrustantes. Su uso se ha incrementado durante los últimos 15 años a medida que los detergentes fosfatados han sido desplazados con formulaciones de mezclas de zeolitas-acrilatos.

F).- Tratamiento de aguas

Cantidades significativas de ácido acrílico son consumidas en la producción de poli(ácido acrílico) y sus copolímeros para la aplicación en tratamiento de aguas. El poli(acrilato de sodio) de bajo peso molecular funcionan como antiincrustante y dispersantes en el tratamiento de agua para calderas. También se usan en la industria del petróleo, del papel y demás industrias químicas que requieren dispersantes para el control de los efluentes de agua. Para sistemas que usan fosfatos de alto pH, como reemplazo a los cromatos, requieren el uso de dispersantes más eficientes, como son el poli(acrilato de sodio).

G).- Adhesivos

El polímero de ácido acrílico tiene varias funciones dentro de la manufactura de los adhesivos. Pueden ser usados para controlar la reología del adhesivo durante la aplicación y uso. Los homopolímero y copolímeros se usan como material adhesivo primario. Fuertes laminados de hojas de aluminio y poli(propileno) pueden ser preparadas usando poli(ácido acrílico) como adhesivo. También puede ser usado como un comonomero en la formulación de la intercapa plástica en vidrios de seguridad. Además juegan un papel importante en cualquier discusión sobre las propiedades y comportamiento de los polímeros sintéticos solubles en agua, debido a que es el ácido poli(ácido carboxílico) sintético más simple. Estudios sobre el PAA en su forma no ionizada, parcialmente ionizada y completamente ionizada, proporcionan información directa sobre la interacción entre grupos ácido carboxílicos y iones carboxilato en el disolvente, y entre éstos y las moléculas del disolvente, contra-iones y otros solutos presentes. Así como también como un modelo ideal para el comportamiento de materiales más complejos tales como los biopolímeros, particularmente los ácidos polisacáridos y las proteínas.

REFERENCIAS

1. Chemical Economics Hybook-SRI Internacional Water-Soluble Polymers.
2. Molyneux P., "*Water-soluble synthetic polymers*", Vol. 1, 4th ed., Hanser publisher (1985).
3. Molyneux P., "*Water-soluble synthetic polymers*", Vol. 2, 4th ed. Hanser publisher (1985).
4. Nemeč J. W., Bauer W., "*Encyclopedia of polymer science y engineering*", 2nd. ed., Wiley, New York (1988).
5. Bandrup J., Immergut E.H., Eds.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York (1989).
6. Odian G., "*Principles of polymerization*", 3nd. ed., McGraw-Hill (1970).
7. Rodríguez F., "*Principles of polymer systems*", 3nd. ed., McGraw-Hill (1982).
8. Bautzenberg H., "*Polyelectrolytes*", 2nd ed., Hanser publisher (1994).
9. Ureta E., "*Polímeros*", 1a ed., Limusa, México (1989).
10. Angulo J.L., "*Caracterización Fisicoquímica de Polímeros*", 1a ed., Limusa, México (1994).
11. Terayama H., Wall F.T., *J. Polym. Sci.*, **16**, 357-365 (1955).
12. Kurata M., Tsunashima Y.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, VII-1 (1989).
13. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, New York, p. 327-338.

14. Masao S.M., Nakamura K., *Polymer Journal*, **12**, 1247-1255 (1993).
15. Nicolas Th., Klooster M., *Macromolecules*, **17**, 2070-2078 (1984).

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) DE BAJO PESO MOLECULAR

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se siguió para la obtención del poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ($M < 100\ 000$ Da), así como la determinación del peso molecular de los materiales obtenidos.

2.1.-EQUIPO Y ACCESORIOS

El equipo y accesorios utilizados en la síntesis del poli(ácido acrílico) se enlistan a continuación:

- Reactor de polimerización con chaqueta de recirculación de 1/2 l.
- Celda de vidrio de 100 ml con chaqueta de recirculación, marca Kontes, utilizado como reactor de polimerización.
- Controlador de temperatura ($\pm 0.01^\circ\text{C}$), marca Polystat Colle Parmer, modelo 12101-10.
- pHmetro Tacussel IPH430T, ± 0.003 pH, marca Radiometer.
- Micropipetas de volumen fijo de 10, 50 y 100 μl , marca Eppendorf serie 2000.
- Buretas de 10 y 25 ml como medio de dosificación.
- Purificador y desionizador de agua U.S. filter Purelab Plus, tipo PL511202, modelo D-56235.
- Estufa con agitador magnético, marca Thermolyne, type 10100 SP10105B de 120 Volts y 300 watts.

2.2.-REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos (grado analítico) utilizados fueron los siguientes:

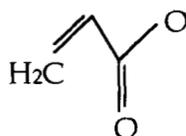
- Monómero (Aldrich): Ácido acrílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)

- Iniciador: Persulfato de sodio ($S_2O_8Na_2$)
- Disolvente: Agua desionizada (H_2O), tipo 1.
- Agente de transferencia (Aldrich): Alcohol sec-butílico ($C_4H_{10}O$)
Alcohol isopropílico (C_3H_8O)
- Modificador de pH (Aldrich): Hidróxido de sodio ($NaOH$)
Ácido clorhídrico (HCl)

Algunas propiedades de los reactivos utilizados se muestran en la tabla 2.2.1.

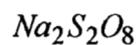
Tabla 2.2.1
Propiedades de reactivos

ÁCIDO ACRÍLICO



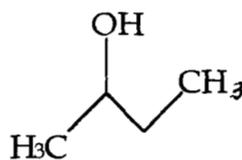
| | |
|----------------------|-------------------|
| Peso molecular | 72.06 g/mol |
| Densidad | 1.0511g/ml (20°C) |
| Punto de ebullición | 141.6°C |
| Índice de refracción | 1.4224 (20°C) |
| Solubilidad en agua | ∞ |

PERSULFATO DE SODIO



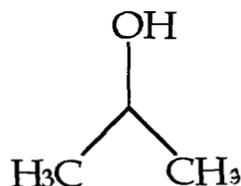
| | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Peso molecular | 238.09 g/mol |
| Densidad | 1.101 g/ml (20°C) |
| Solubilidad en agua | 556 g/l (20°C) |
| Velocidad de descomposición | $k_d=1.08 \times 10^{-1}$ (60°C). |

ALCOHOL SEC BUTÍLICO



| | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Peso molecular | 74.12 g/mol |
| Densidad | 0.81g/ml (20°C) |
| Punto de ebullición | -114°C |
| Solubilidad en agua | 200 g/l (20°C) |
| Constante de transferencia | $C_s= 18.5 \times 10^{-4}$ (63°C) |

ALCOHOL ISOPROPÍLICO



| | |
|----------------------------|----------------------------------|
| Peso molecular | 60.10 g/mol |
| Densidad | 0.78 g/ml (20°C) |
| Punto de ebullición | -98 °C |
| Solubilidad en agua | 200 g/l (20°C) |
| Constante de transferencia | Cs= 14.2x10 ⁻⁴ (63°C) |

2.3.- ETAPA EXPLORATORIA

En esta parte del trabajo se presentan los diferentes ensayos que se realizaron en la búsqueda de las condiciones más adecuadas de reacción, para obtener un poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ($M_w < 100\ 000$) en medio acuoso a concentraciones iniciales del 25% de monómero en peso. El estudio incluyó desde la adaptación del reactor de polimerización, hasta la obtención de las condiciones necesarias de polimerización.

2.3.1.- SÍNTESIS EN LOTES (BATCH)

Como punto de partida para encontrar las condiciones de síntesis del poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular se tomó como referencia la síntesis reportada por S.S. Cutié¹, quien realiza una síntesis en lotes, en solución, vía radicales libres.

La polimerización en solución se llevó a cabo en un reactor de polimerización de 0.5 L como el que se muestra en la figura 2.3.1. De acuerdo al siguiente procedimiento:

Se mezclaron 10.5 moles de agua con 2.28×10^{-2} moles de iniciador. Una vez disuelto el iniciador se le agregaron 1.5 moles de monómero de ácido acrílico. A esta mezcla final se le hizo burbujear N_2 por un tiempo suficiente, para eliminar el O_2 disuelto en el agua, y mantener una atmósfera inerte. Posteriormente se calentó el sistema hasta $60 \pm 0.1^\circ C$ por 150 minutos.

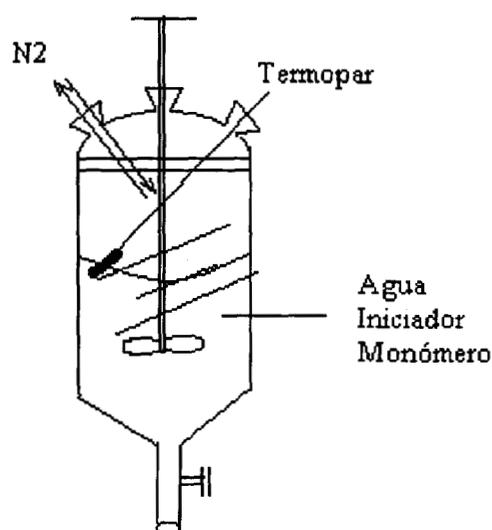


Fig. 2.3.1.- Sistema de polimerización en lotes, el cual consiste de un reactor de 0.5 L de capacidad, termopar para el monitoreo de la temperatura y una propela de agitación.

El producto obtenido de la polimerización fue un polímero con alto contenido de gel, lo que no permitió su caracterización. Después de algunos intentos, se obtuvo el mismo resultado.

A fin de explicar el comportamiento observado, se encontró en la literatura^{1,2,3} que una de las razones por las que se obtienen polímeros de alto peso molecular en solución acuosa, se debe a que hay una baja transferencia de cadena hacia el agua y una capa de hidratación enlazada fuertemente alrededor del polímero radical propagador. Este último hecho protege el centro radical y retarda la terminación, lo que lleva a la formación de polímeros de alto peso molecular. Por lo que se decidió realizar una serie de polimerizaciones utilizando

alcohol isopropílico (C_3H_8O) como agente de transferencia⁶, de tal manera que se aumentara la transferencia en el sistema.

Se realizaron seis polimerizaciones en las mismas condiciones de reacción y cantidad de monómero, iniciador y agua, de las reacciones anteriores, salvo por la presencia del agente de transferencia, el cual se manejó a diferentes concentraciones, en un intervalo de 5×10^{-3} a 1×10^{-1} moles. Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 100 ml, el cual se diseñó para este trabajo con la finalidad de minimizar la cantidad de reactivos utilizados (fig. 2.3.2). En la tabla 2.3.1 se muestran las formulaciones utilizadas en cada reacción.

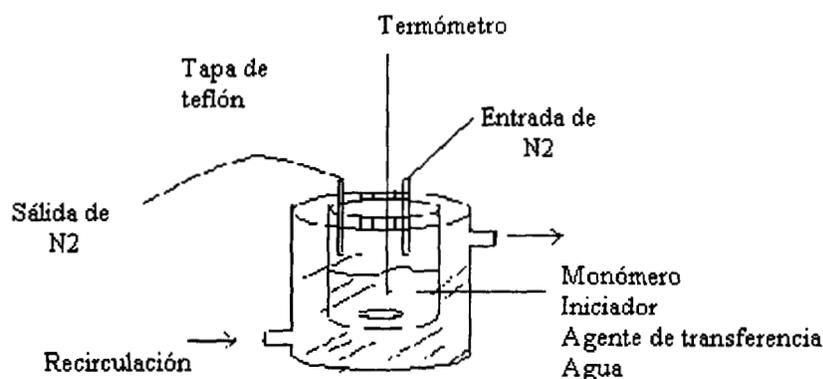


Fig. 2.3.2.- Reactor de polimerización con capacidad de 100 ml, termómetro, agitador magnético y recirculación.

Tabla 2.3.1
Polimerizaciones a diferentes concentraciones de agente de transferencia a $60^\circ C$ por un proceso en lotes, en solución, vía radicales libres.

| Reacción | Monómero [moles] | Agente de transferencia [moles] | Iniciador [moles] | Agua [moles] |
|----------------|---------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------|
| R ₁ | 0.38 (35.6%) | 5×10^{-3} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₂ | 0.38 (35.5%) | 1×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₃ | 0.38 (35%) | 2.5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₄ | 0.38 (34.2%) | 5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₅ | 0.38 (33.6%) | 7×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₆ | 0.38 (32.7%) | 1×10^{-1} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |

En estos 6 experimentos se tuvieron problemas de agitación, debido a que aproximadamente a los 80 min. de reacción el medio de reacción se volvió demasiado viscoso. Por lo que las reacciones no llegaron al tiempo final de polimerización (150 min.), con lo cual, podemos decir que a las concentraciones de monómero inicial de ácido acrílico aún a concentraciones altas de agente de transferencia, se tienen problemas difusionales, que generan polímeros de alta masa molecular. De acuerdo a lo mencionado por Philip Molyneux^{4,7} la polimerización del AA en solución acuosa a concentraciones altas (arriba del 20% en peso) presentan un fenómeno de auto aceleración, llevando a polímeros de alto peso molecular y posibles entrecruzamientos después de llegar a altos grados de conversión.

225981

A fin de tratar de solucionar el problema de difusión, en el siguiente conjunto de reacciones se disminuyó la concentración de monómero y se mantuvo la cantidad de agente de transferencia a un valor constante de 5×10^{-2} moles a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de polimerización. El intervalo que se manejó para la cantidad de monómero inicial en esta serie de reacciones fue de 0.33 moles a 0.17 moles (concentraciones menores a 33% y mayores a 17% en peso, respecto a la masa total). Las reacciones se continuaron por un proceso en lotes en las mismas condiciones de reacción y tiempo. En la tabla 2.3.2, se muestran las formulaciones utilizadas en cada caso.

Tabla 2.3.2
Reacciones a diferentes concentraciones de monómero y cantidad fija de agente de transferencia, iniciador y agua.

| Reacción | Monómero [moles] | Agente de transferencia [moles] | Iniciador [moles] | Agua [moles] |
|-----------------|---------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------|
| R ₇ | 0.33 (32%) | 5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₈ | 0.30 (30%) | 5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₉ | 0.25 (25%) | 5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₁₀ | 0.22 (23%) | 5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |
| R ₁₁ | 0.17 (19%) | 5×10^{-2} | 5.8×10^{-3} | 2.65 |

 COLECCIÓN DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

En las reacciones R₇ y R₈, se presentaron los mismos problemas de agitación, debido a la alta viscosidad por lo que la reacción se detuvo. Sin embargo, los polímeros con cantidades de monómero inicial entre 0.25 y 0.17 moles (25% y 19% en peso, respecto a la masa total) pudieron ser caracterizados.

2.3.1.1.- DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR POR VISCOSIMETRÍA

Las determinaciones de peso molecular para los polímeros obtenidos en la reacciones R₉, R₁₀ y R₁₁ fueron realizadas a través de la técnica de viscosimetría. La viscosimetría es un método ampliamente utilizado para la determinación de pesos moleculares, aun cuando es un método relativo que requiere calibración por un método absoluto tal como osmometría, dispersión de luz o ultracentrifugación^{16,17}.

Staudinger¹⁸, demostró que la viscosidad intrínseca de una disolución ($[\eta]$) estaba relacionada con el peso molecular medio del polímero (\bar{M}). La forma actual de esta relación vienen expresada por la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (ec. 2.3.1).

$$[\eta] = KM^a \quad [2.3.1]$$

Por lo tanto:

$$M = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a}$$

Donde K y a son constantes (constantes de Mark-Houwink-Sakurada) las cuales tienen valores diferentes para cada sistema disolvente-temperatura-polímero¹⁸.

La viscosidad, η , de una solución o disolvente, se determina experimentalmente midiendo el tiempo que tarda en fluir un determinado volumen de solución, o disolvente, a través de un tubo capilar (fig. 2.3.3)¹⁹.

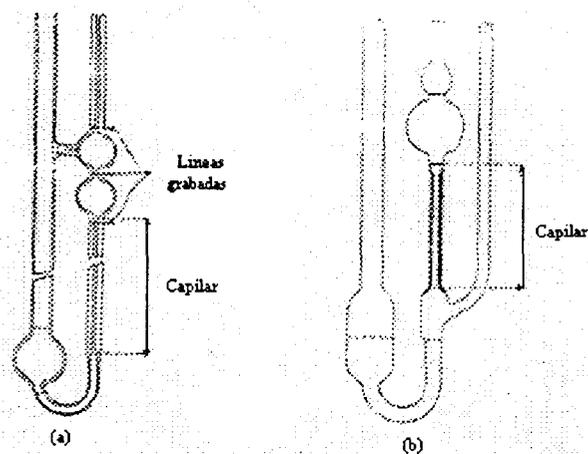


Fig. 2.3.3.- Viscosímetros capilares comúnmente utilizados para medidas de viscosidad
(a) Otswald-Fenske (b) Ubbelohde.

Si " t_0 ", representa el tiempo de escurrimiento de disolvente y " t " la de la solución del polímero, se puede asumir que:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad [2.3.3]$$

Por lo que se puede calcular la viscosidad relativa (η_r), la cual se define como la relación de las viscosidades de una disolución de un polímero y la del disolvente. Este valor, menos 1, se llama viscosidad específica (η_{sp}), y la viscosidad reducida (η_{red}) o índice de viscosidad se obtiene dividiendo η_{sp} por la concentración de la disolución (c). La viscosidad intrínseca o índice de viscosidad límite ($[\eta]$), se requiere para obtener el peso molecular viscosimétrico (M_v) su valor se obtiene extrapolando η_{red} a una concentración cero, por lo que para realizar su determinación se requieren mediciones a varias concentraciones. En la figura 2.3.4 se muestra una gráfica típica para obtener $[\eta]$.

La ecuación de Kraemer también permite determinar ($[\eta]$) utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{(\ln \eta_r)}{c} = [\eta] \quad [2.3.4]$$

Los datos típicos se muestran en la figura 2.3.4.

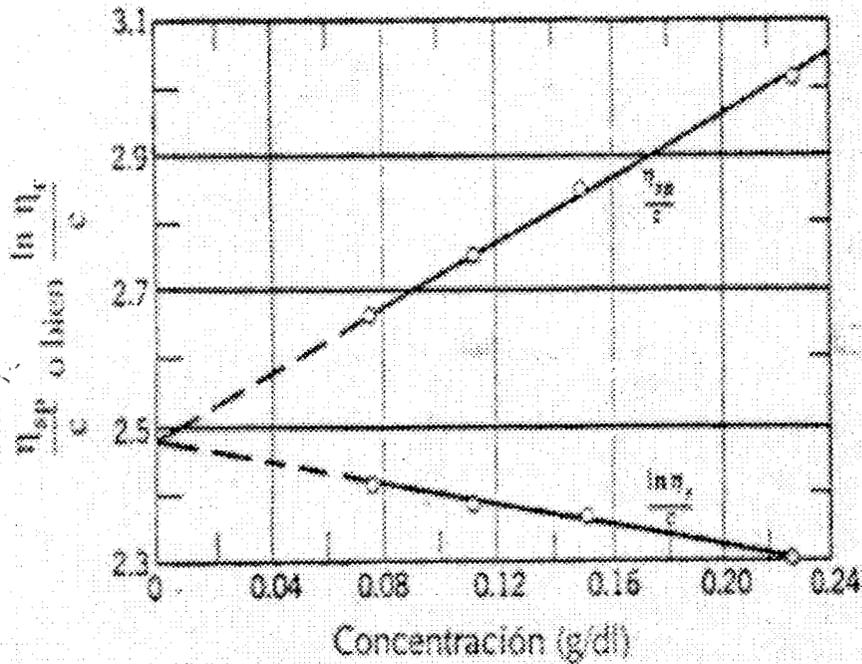


Fig. 2.3.4.- Representación gráfica de la η red y la η inh para obtener $[\eta]$ ²⁰.

Metodología

Para la determinación del peso molecular viscosimétrico (Mv) se prepararon cinco muestras en un intervalo de concentración de 2×10^{-1} g/dl a 1 g/dl disueltas en una solución 2M de NaOH. Las mediciones de viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro de tipo Ostwald (Kimax, U.S.A.) manteniéndolo a temperatura constante en un baño termostatzado. Primero se realizó la medición del disolvente utilizado en las muestras (Solución 2M de NaOH) y posteriormente de las soluciones a diferentes concentraciones. Se utilizaron 10 ml de muestra en todos los casos y cada una de las mediciones se repitió 5 veces. El tiempo de flujo o escurriendo se midió mediante un cronómetro.

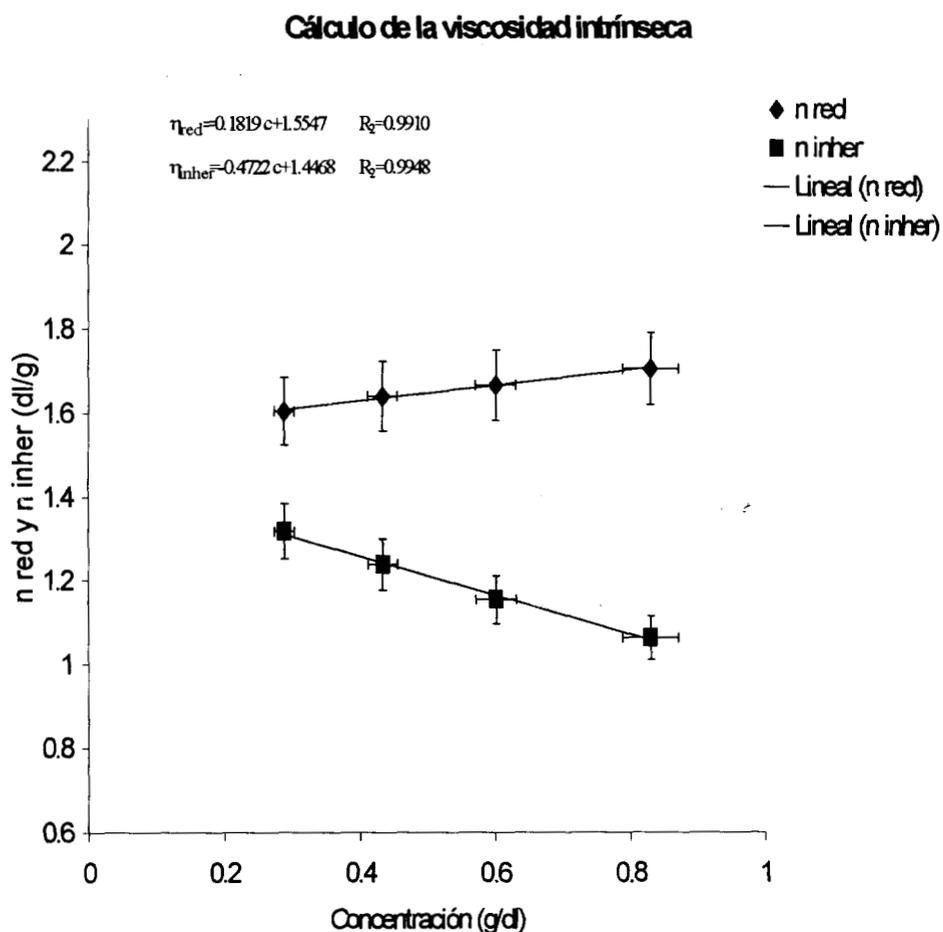
2.3.1.1.1.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez que se obtuvieron los tiempos de flujo, se calculó el promedio de las cinco mediciones realizadas para cada concentración y con el valor obtenido se procedió a determinar la viscosidad relativa, la viscosidad específica y la viscosidad reducida a las diferentes concentraciones. Este procedimiento se repitió para los tres polímeros obtenidos (R_9 , R_{10} y R_{11}). En la tabla 2.3.3 se muestran los resultados obtenidos. El procedimiento matemático seguido para obtener el M_v se describe en detalle en el apéndice I.

Tabla 2.3.3
Resultados de la η_{red} y la η_{inh} para cada concentración a 25°C en NaOH.

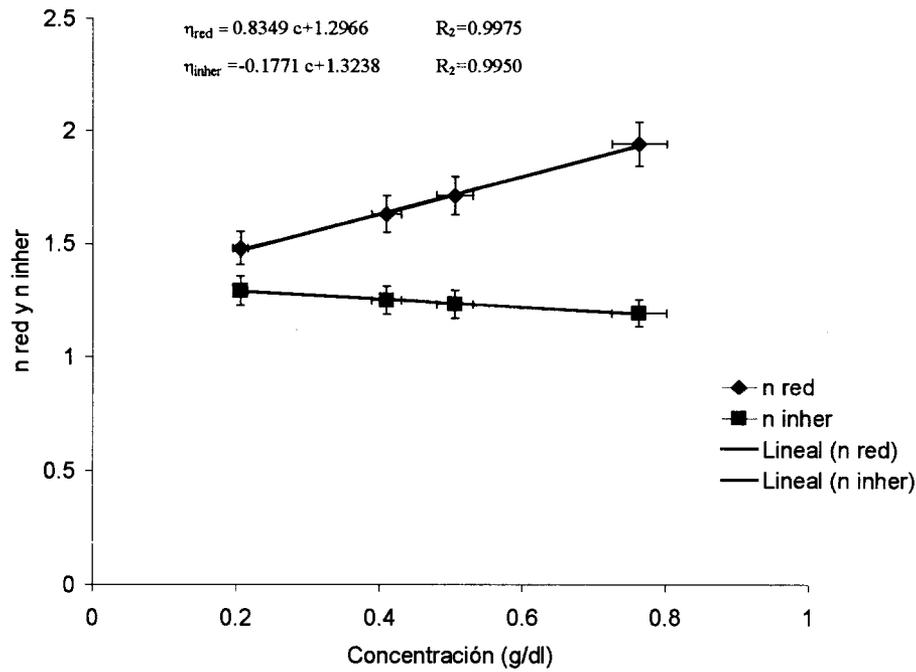
| Reacción | Concentración g/dl | Viscosidad Reducida dl/g | Viscosidad Inherente |
|----------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|
| R_9 | 0.2896 | 1.6033 | 1.3169 |
| | 0.4346 | 1.6390 | 1.2376 |
| | 0.6022 | 1.6650 | 1.1532 |
| | 0.8312 | 1.7041 | 1.0607 |
| R_{10} | 0.2060 | 1.4778 | 1.2901 |
| | 0.4101 | 1.6301 | 1.2484 |
| | 0.5060 | 1.7117 | 1.2320 |
| | 0.7638 | 1.9417 | 1.1907 |
| R_{11} | 0.1986 | 1.0338 | 0.9402 |
| | 0.3056 | 1.0814 | 0.9343 |
| | 0.5401 | 1.2157 | 0.9346 |
| | 0.8198 | 1.4196 | 0.9415 |

Posteriormente se procedió a graficar la viscosidad reducida (η_{red}) y la viscosidad Inherente (η_{inh}) vs concentración (c). La viscosidad intrínseca, será igual a la intersección de $c=0$, para ambas viscosidades. En las gráficas 2.3.1, 2.3.2 y 2.3.3, se presentan los datos de las cuales se obtuvo el valor de la viscosidad intrínseca, la cual se utilizó para determinar el M_v con la ecuación de Mark-Houwin-Sakurada¹⁸.



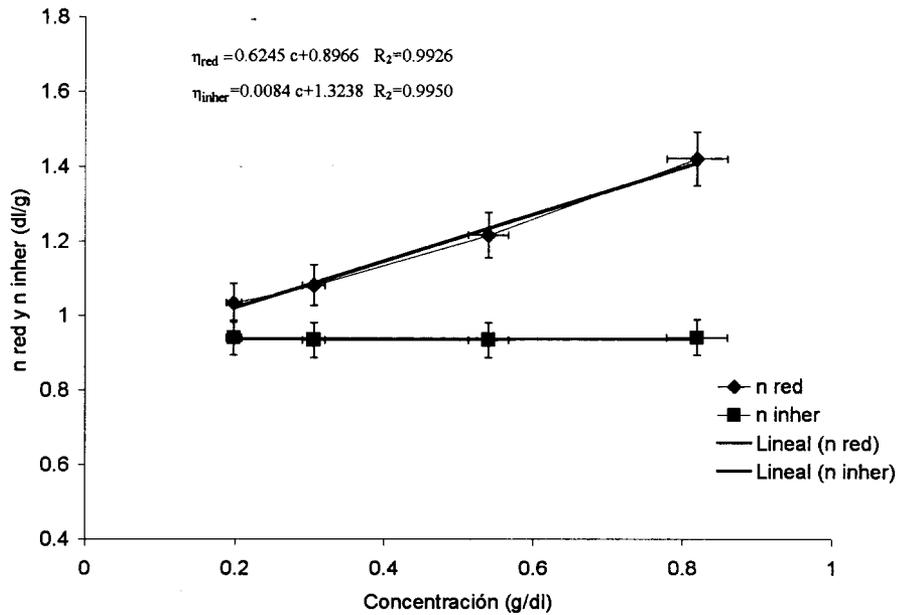
Gráfica 2.3.1.- Gráfica de η_{red} y η_{inh} en función de la concentración, obtenida a 25°C, correspondiente a la reacción R₉.

Cálculo de la viscosidad intrínseca



Gráfica 2.3.2.- Gráfica de η_{red} y η_{inh} en función de la concentración, obtenida a 25°C correspondiente a la reacción R_{10} .

Cálculo de la viscosidad intrínseca



Gráfica 2.3.3.- Gráfica de η_{red} y η_{inh} en función de la concentración, obtenida a 25°C, correspondiente a la reacción R_{11} .

En la tabla 2.3.4, se muestran los resultados de la viscosidad intrínseca y peso molecular obtenidos para las reacciones correspondientes a los experimentos R₉, R₁₀, y R₁₁; aunque en la reacción R₉ se observó la formación de pequeños agregados.

Tabla 2.3.4

Datos de la viscosidad intrínseca obtenidos de la gráfica de η_{red} y η_{inh} en función de la concentración y el M_v obtenido en cada reacción.

| Reacción | Viscosidad | Peso molecular |
|-----------------|--------------------|----------------------------------|
| | Intrínseca dl/g | Viscosimétrico M _v |
| R ₉ | 1.501 | 353,258 |
| R ₁₀ | 1.310 | 285,881 |
| R ₁₁ | 1.110 | 162,374 |

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en las reacciones de polimerización en lotes (batch) se concluyó que bajo las condiciones de reacción evaluadas no era factible la obtención de polímeros de bajo peso molecular ($5,000 < M < 100,000$).

Sin embargo, con base en la experiencia generada en el Centro de investigación y desarrollo tecnológico (CID), se decidió realizar las siguientes polimerizaciones dosificando el monómero y el agente de transferencia a lo largo de la reacción y ver el efecto en el peso molecular.

2.3.2.- SÍNTESIS EN SEMICONTINUO

Para continuar con el estudio se tomó la formulación R₁₁, como referencia y se realizó la polimerización por un proceso semicontinuo de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se mezclaron 2.65 moles de agua con 5.8×10^{-3} moles de iniciador. Posteriormente, a la solución obtenida se le hizo burbujear nitrógeno (N₂) por un tiempo suficiente para eliminar el oxígeno. El sistema se calienta a $60^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ y se procede a dosificar 2.3×10^{-1} moles de monómero junto con 5×10^{-2} moles de agente de transferencia a una velocidad de 2×10^{-1} ml/min, tal como se muestra en la fig. 2.3.5. El nitrógeno y la agitación se mantuvieron hasta el final de la polimerización.

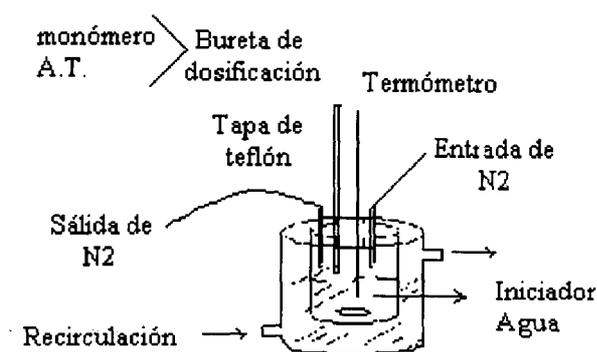


Fig. 2.3.5.-Esquema del sistema de polimerización utilizado para las polimerizaciones del AA.

Se observó que, al realizar la polimerización dosificando el monómero y el agente de transferencia, el sistema se mantuvo isotérmico a lo largo de toda la reacción, esto se debe a que la cantidad de calor generado es menor que si la polimerización se realizara en un proceso por lotes, por lo que el medio de enfriamiento es suficiente para disipar el calor que se va generando conforme se va dosificando el monómero.

Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular se obtuvo por viscosimetría con el mismo procedimiento, explicado anteriormente. El resultado de viscosidad reducida y la Viscosidad Inherente se muestra en la tabla 2.3.5.

Los datos para obtener la viscosidad intrínseca, se muestran en la gráfica 2.3.4. En donde se observa nuevamente la correspondencia entre peso molecular y la pendiente de la viscosidad inherente. Conforme el peso molecular es más pequeño, esta pendiente se va a valores más positivos.

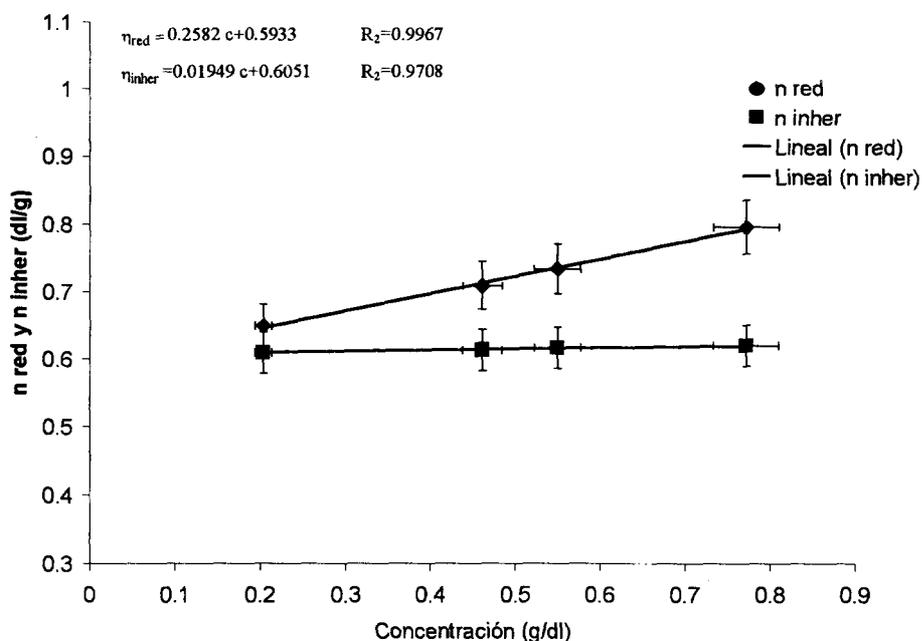
Tabla 2.3.5

Resultados de la η_{red} y la η_{inher} para cada concentración a 25°C en NaOH.

| Reacción | Concentración [g/dl] | Viscosidad Reducida [dl/g] | Viscosidad Inherente [dl/g] |
|-----------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| R ₁₂ | 0.204 | 0.649 | 0.609 |
| | 0.462 | 0.708 | 0.613 |
| | 0.550 | 0.734 | 0.617 |
| | 0.772 | 0.796 | 0.620 |

Cálculo de la viscosidad intrínseca

225981



Gráfica 2.3.4.- Gráfica de η_{red} y η_{inher} , en función de la concentración, obtenida a 25°C correspondiente a la reacción R₁₂.

Tabla 2.3.6

Resultados de la viscosidad intrínseca y Mv obtenido.

| Reacción | Viscosidad | Peso molecular |
|-----------------|------------|----------------|
| | Intrínseca | Viscosimétrico |
| | | Mv |
| R ₁₂ | 0.593 | 82,686 |

El peso molecular obtenido disminuyó en aproximadamente un 50% (tabla 2.3.6) para la misma formulación de la reacción R₁₁, aun cuando sigue siendo un valor relativamente alto, por lo que se continuó en la búsqueda de condiciones que ayudaran a disminuir el peso molecular y se encontró que de acuerdo a M. Kolthoff, I.K. Miller y otros²¹⁻²⁵, el persulfato de sodio en presencia del ácido acrílico se descompone por dos mecanismos diferentes

dependientes del valor de pH. A $\text{pH} < 2$ el persulfato no genera radicales libres, pero sí forma los iones sulfato y bisulfato. Sin embargo a $\text{pH} < 4$ el persulfato se descompone por rompimiento homolítico, el cual genera dos iones radical sulfato, con una máxima velocidad de descomposición a un valor de pH de 7. Por lo tanto, las reacciones catalizadas en medio muy ácido resultan en una pérdida del persulfato por un proceso que no genera radicales libres y, como consecuencia, no contribuye a la reacción de polimerización, por lo que se decidió ajustar el valor de pH de la solución de iniciador a un valor de 7 en las siguientes reacciones. Por otro lado, también se decidió mejorar la transferencia al medio cambiando el agente de transferencia de alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) a alcohol sec-butilico ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), el cual tiene una mayor constante de transferencia⁶.

La formulación y el procedimiento de la siguiente reacción R_{13} fue la siguiente:

Se mezclaron 3.3 moles de agua con 5.4×10^{-3} moles de iniciador, ajustando el pH a un valor de 7. Posteriormente, a la solución obtenida se le hizo burbujear nitrógeno (N_2) por un tiempo suficiente para eliminar el oxígeno. El sistema se calienta a $63^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ y se procede a dosificar 3×10^{-1} moles de monómero junto con 5.8×10^{-2} moles de agente de transferencia a una velocidad de 2×10^{-1} ml/min, con el mismo sistema de la figura 2.3.5. El nitrógeno y la agitación se mantuvieron hasta el final de la polimerización. De esta reacción se obtuvo un Mv de 31,000.

Una vez encontrada las condiciones que permitieron obtener un polímero de ácido acrílico de bajo peso molecular, se optó por realizar un diseño de experimentos que nos permitiera optimizar dichas condiciones y obtener una superficie de respuesta que nos diera información acerca de la manera en que influyen las variables de reacción en el peso molecular, para un sistema semicontinuo.

2.3.2.1.-DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En las reacciones anteriores se observó que el efecto de la concentración de monómero, la concentración del agente de transferencia y, de alguna manera, el efecto exotérmico de la reacción, son variables importantes. Sin embargo, otro factor relevante dentro de la polimerización del ácido acrílico es el pH de reacción, ya que de acuerdo a los estudios de V. A. Kavanov y otros^{3,7, 10-12} la velocidad de reacción se ve fuertemente influenciada por el pH de reacción, la cual, a su vez, repercute en el peso molecular. Por lo que las variables que se consideraron dentro del diseño experimental son: concentración de iniciador, pH del monómero por adicionar y concentración del agente de transferencia.

Procedimiento

El diseño de experimentos seleccionado para este caso fue del tipo factorial²⁶, en el que los efectos de un número de diferentes factores son investigados simultáneamente. El tratamiento consiste de todas las combinaciones que pueden ser formadas de los diferentes factores.

Formulación base:

Cantidad de monómero: 0.30 moles

Cantidad de agua: 3.3 moles

Cantidad de iniciador: 6×10^{-3} moles

Cantidad de agente de transferencia: 6×10^{-2} moles

Programa de distribución factorial: 2^n

Donde:

n = número de variables

Variables analizadas, para el caso del poli(ácido acrílico):

A = Cantidad de iniciador.

B = pH del monómero por adicionar.

C = Cantidad de agente de transferencia.

| Variable | Limite superior (+) | Limite inferior(-) |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| A | 8×10^{-3} moles | 3×10^{-3} moles |
| B | 7 | 4 |
| C | 7×10^{-2} moles | 3×10^{-2} moles |

Constantes:

Concentración de monómero

Tiempo de dosificación: 2 Hrs. a una velocidad de 2×10^{-1} ml/min.

Temperatura de reacción = 63 °C

Para mantener el pH al valor seleccionado, se adiciona NaOH de manera independiente a medida que se adiciona el monómero. Las polimerizaciones se continuaron en el sistema de polimerización que se muestra en la figura 2.3.6.

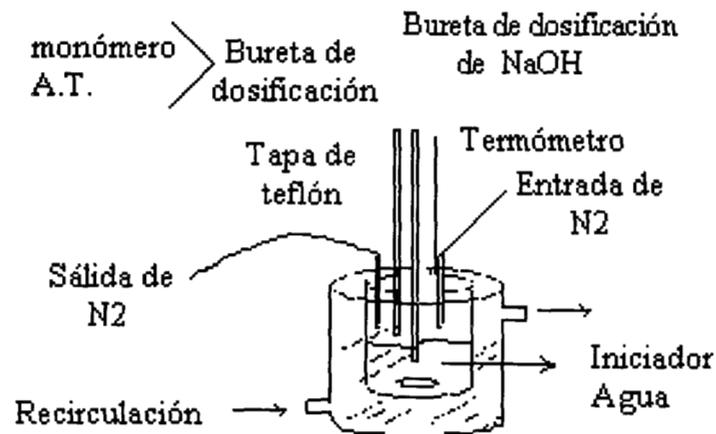


Fig. 2.3.6.-Esquema del sistema de polimerización en semicontinuo utilizado para las polimerizaciones del AA.

2.3.2.1.1.- DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR POR GPC

La determinación del peso molecular de los polímeros que se obtuvieron del diseño experimental, se determinó por la técnica de cromatografía por permeación en Gel (GPC), debido a la rapidez de determinación del valor en comparación con la técnica de viscosimetría.

Para usar GPC, el polímero debe disolverse en un disolvente apropiado para su separación, la cual se basa en la diferencia en su "Tamaño efectivo" o volumen hidrodinámico en solución. La separación se realiza por la inyección de la solución polimérica dentro de un flujo de corriente de disolvente, el cual pasa a través de un gel rígido, delgado y altamente poroso, empacado en un tubo. Los tamaños de poro del gel pueden variar de pequeños a muy grandes. Como la solución fluye a través del gel, las moléculas con tamaño efectivo pequeño (bajo peso molecular) penetrarán más a los poros que las moléculas con tamaño efectivo grande y por lo tanto toman más tiempo en emerger que las moléculas grandes.

Si el tamaño de poro seleccionado es demasiado grande comparado con el de las moléculas, todas las moléculas entrarán a los poros o si el tamaño de poro es demasiado pequeño,

ninguna de las moléculas podrá entrar y por lo tanto, no habrá separación de moléculas. El intervalo del tamaño de poro también debe relacionar la distribución en tamaño, para que exista una permeación selectiva y la separación ocurra.

Para tener la relación apropiada de tamaño de poro en el gel con un tamaño molecular efectivo, existen seis geles que cubren diferentes intervalos de porosidad, estos geles son empacados dentro de columnas de acero (un intervalo de porosidad por columna). Cualquiera de estas columnas pueden ser puestas en serie para cubrir el correcto intervalo de tamaños para un sistema polimérico en particular²⁷.

Metodología

Para realizar las determinaciones de peso molecular por la técnica de GPC, se utilizó un equipo Watters, con un detector de índice de refracción, una bomba 510 y un horno de columnas. Las columnas utilizadas fueron de ultrahydrogel de 120, 250 y 500 Å y estándares de poli(ácido acrílico) de Mw de 1300 D, 3300 D, 8300 D, 18,100 D, 36900 D, 83400 D, 131200 D y 335400 D.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente: se acondicionaron las columnas con la fase estacionaria hasta que se estabilizó la línea base, corriendo una muestra de la fase móvil, la cual consiste de una solución salina de NaCl 0.5M. Por otro lado se prepararon 25 ml de una solución al 0.4% de polímero, para cada una de las muestras, las cuales posteriormente son filtradas utilizando mallas de 0.25 y 0.40 micras. Se inyectan 100 microlitros de las muestras y los estándares. Por último para procesar los resultados se utilizó el software millenium 20M.

2.3.2.2.1.1.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las reacciones, producto de las combinaciones factoriales, se resumen en la tabla 2.3.7.

Tabla 2.3.7
Diseño experimental realizado.

| Experimento | Variables | | | Observaciones |
|-----------------|-----------|----|----|---------------|
| | [I] | pH | AT | |
| R ₁₄ | + | + | - | |
| R ₁₅ | + | - | + | |
| R ₁₆ | - | + | + | PD |
| R ₁₇ | + | - | - | PD |
| R ₁₈ | - | - | + | |
| R ₁₉ | - | + | - | PD |
| R ₂₀ | - | - | - | PD |
| R ₂₁ | + | + | + | |

PD= Problemas difusionales

En la tabla 2.3.7, se indican las reacciones en las que se formaron geles y se tuvieron problemas difusionales (R₁₆, R₁₇, R₁₉ y R₂₀) razón por la cual no fue posible la determinación del peso molecular. Sin embargo, en las reacciones restantes sí se determinó el peso molecular, aún cuando se tuvo la presencia de pequeños geles, los cuales se observaron hasta el momento de preparar las muestras para GPC.

En las figuras 2.3.7, 2.3.8 y 2.3.9 se muestran las gráficas de GPC obtenidas de algunas de las muestras analizadas. Los resultados corresponden a la parte soluble de los polímeros.

En las tres gráficas se observa una línea en la última sección de la gráfica a la izquierda, la cual corresponde a la parte de la distribución de peso molecular que no pudo ser analizada debido a que su tamaño se sale del intervalo de peso molecular del tren de columnas utilizado.

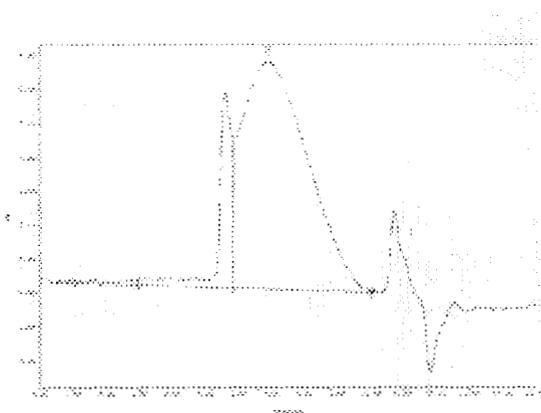


Fig 2.3.7.- Gráfica del GPC, correspondiente a la formulación R₁₈.

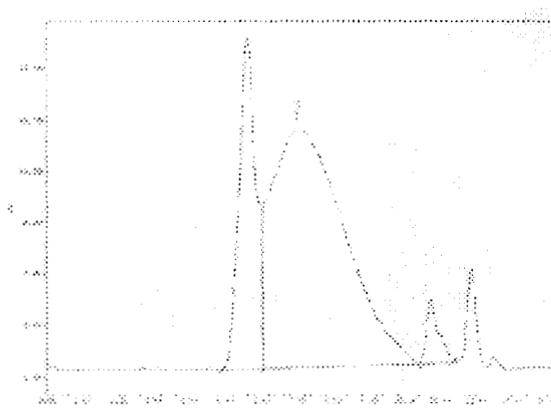


Fig 2.3.8.- Gráfica del GPC, correspondiente a la formulación R₁₄.

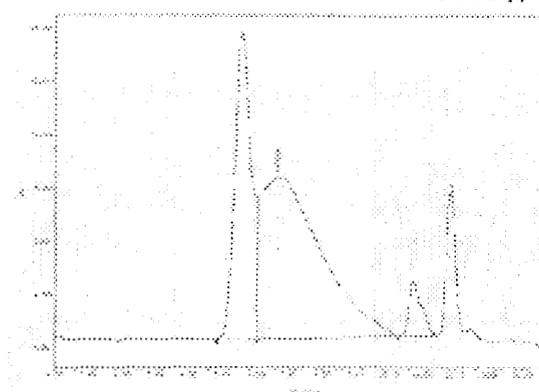


Fig 2.3.9.- Gráfica del GPC, correspondiente a la formulación R₂₁.

En la tabla 2.3.8 se muestran los resultados obtenidos de peso molecular en cada caso. Cabe mencionar que los pesos moleculares obtenidos por esta técnica son tomados con cierto recelo, debido a que la caracterización de los polielectrolitos (macromoléculas con carga a lo largo de la cadena principal del polímero, como es el caso del poli(ácido acrílico)) por GPC, es especialmente complicado, ya que los polielectrolitos en solución se expanden o contraen cuando el pH o la fuerza iónica cambia. Este comportamiento es debido a la variación en el número de sitios cargados o cambios en la concentración del contraion, ya que éste tiende a apantallar la carga del polímero, reduciendo por lo tanto el efecto de repulsión de las cargas. En GPC, un cambio en el tamaño del polímero cambiará su tiempo de retención y por lo tanto su aparente peso molecular, y aun más cambios en el polímero pueden interactuar con el empaque de la columna llevando a mecanismos de retención. Por otro lado, porciones del polielectrolito pueden ser selectivamente retenidos en la columna, llevando a distorsiones en la distribución de pesos moleculares.

Tabla 2.3.8
Resultados de los pesos moleculares obtenidos por GPC

| Reacción | Mn Daltons | Mw Daltons | Mz Daltons | Polidispersidad |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| R ₁₄ | 175,438 | 200,476 | 225,599 | 1.1427 |
| R ₁₅ | 167,035 | 191,043 | 216,543 | 1.1467 |
| R ₁₈ | 170,641 | 195,149 | 220,538 | 1.1436 |
| R ₂₁ | 105,713 | 129,821 | 155,609 | 1.1454 |

Los resultados obtenidos en peso molecular, de las polimerizaciones que llegaron al tiempo final de polimerización, no se observa ninguna diferencia significativa que pudiera indicar alguna tendencia, debido, tal vez, a que los intervalos seleccionados son cerrados o poco significativos. Además, la presencia de pequeños geles en todas las reacciones no concuerda con los obtenidos en las reacciones R₁₃ y R₁₄, las cuales fueron tomadas como base

Por lo que se hizo fue tomar nuevamente la reacción base R₁₃ y neutralizar el monómero antes de dosificarlo, en vez de agregar la base (NaOH) directamente al sistema. En este caso debido a que la reacción de neutralización es altamente exotérmica se colocó el recipiente que contenía al monómero en un baño de hielo, y se le adicionó la base, hasta un valor de pH=5, de forma lenta y con agitación continua para evitar que el monómero empezara a polimerizar vía iniciación térmica.

La reacción se llevó a cabo dosificando el monómero parcialmente neutralizado junto con el agente de transferencia a una velocidad de 3×10^{-1} ml/min. La reacción se llevó a cabo a $63 \pm 0.01^\circ\text{C}$.

Para la determinación del peso molecular, de esta última reacción, debido a los problemas observados con la técnica de GPC, se optó por regresar a la técnica de viscosimetría con el método ya escrito anteriormente y el Mv fue de 16, 000.

De la serie de reacciones correspondientes a la etapa del diseño de experimentos, no se pudo obtener ninguna información acerca de la influencia de las variables en el peso molecular, debido a la formación de geles dentro de los materiales obtenidos, lo cual solo permitió una caracterización parcial del peso molecular. Se descartó la posibilidad de continuar con diseños experimentales y se optó por considerar una sola variable, el pH, el cual como polielectrolito que es el poli(ácido acrílico), es un parámetro que cambia su disociación, ocasionando interacciones electrostáticas entre los iones, modificando su conformación, y por lo tanto, su comportamiento en solución, lo cual tiene un efecto importante en su cinética de polimerización y por consecuencia en su peso molecular y propiedades finales.

Es importante notar que salvo a valores de pH altos ($\text{pH} > 8$) o bajos ($\text{pH} < 3$) el monómero de ácido acrílico existe tanto en la forma de ácido no disociado, como en la forma de su correspondiente sal; de tal manera que la polimerización del ácido acrílico, aún en la ausencia de otro comonómero diferente es una copolimerización de monómeros de ácido acrílico y acrilatos, y cuya relación depende del pH en el que se encuentre.

2.4.- SÍNTESIS A DIFERENTES pH DE REACCIÓN

La síntesis de los materiales a diferentes valores de pH se llevó a cabo en un proceso semicontinuo, mediante una polimerización en solución, vía radicales libres cuyo, procedimiento se describe a continuación:

Se mezclaron 3 moles de agua con 6×10^{-3} moles de iniciador. Posteriormente a la solución obtenida, se le ajustó el valor de pH a 7 y se le hizo burbujear nitrógeno (N_2) por un tiempo suficiente para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, y tener una atmósfera inerte en donde llevar a cabo la reacción de polimerización, debido a que el oxígeno inhibe la polimerización por radicales libres. El sistema se calienta a $63^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ y se procede a

dosificar 2.5×10^{-1} moles de monómero junto con 6×10^{-2} moles de agente de transferencia a una velocidad de 3×10^{-1} ml/min, tal como se muestra en la fig. 2.3.5. El nitrógeno y la agitación se mantuvieron hasta el final de la polimerización (150 min). En la tabla 2.4.1 se muestra la nomenclatura utilizada en cada reacción.

225981

2.4.1.- FRACCIÓN DE IONIZACIÓN

La concentración relativa del comonómero (acrilato de sodio) a un pH dado (Grado de neutralización) es descrito por la ecuación Henderson-Hasselbach³, la cual relaciona la fracción de ionización α para un componente de pKa conocido a la solución de pH.

$$\text{pH} \cong \text{pKa} + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad [2.4.1]$$

Por lo tanto

$$\alpha \cong \frac{10^{\text{pH} - \text{pKa}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}} \quad [2.4.2]$$

El ácido acrílico (AA) tiene un valor de pKa de 4.20, mientras que el poli(ácido acrílico) (PAA) tiene un pKa de 4.75¹⁴. Los resultados obtenidos de α para el monómero a los pH trabajados, se muestran en la tabla 2.4.1.

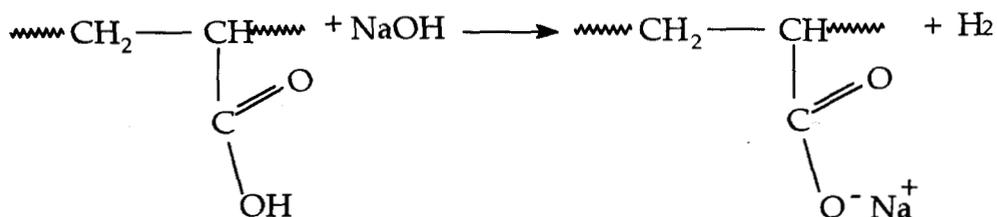


Tabla 2.4.1
Fracción de ionización

| Reacción | pH de reacción | α |
|-----------------|-------------------|----------|
| R ₂₂ | 1 | 0 |
| R ₂₃ | 3 | 0.05 |
| R ₂₄ | 5 | 0.75 |
| R ₂₅ | 6 | 0.82 |
| R ₂₆ | 8 | 1 |
| R ₂₇ | 10 | 1 |

2.4.2.- DETERMINACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN.

El porcentaje de conversión (% c) se determinó gravimétricamente. Este método consiste en tomar una muestra del polímero sintetizado y ponerla a secar durante 2 hrs a 110 °C, y posteriormente pesar el residuo seco obtenido. Los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

Si definimos f como la relación máxima de masa que puede haber de monómero-polímero.

$$f = \frac{W_r}{W_t} \quad [2.4.3]$$

Donde:

W_r= Peso de reactantes que constituyen la cadena.

W_t= Peso total de reactivos.

El porcentaje de conversión se obtiene de la siguiente manera:

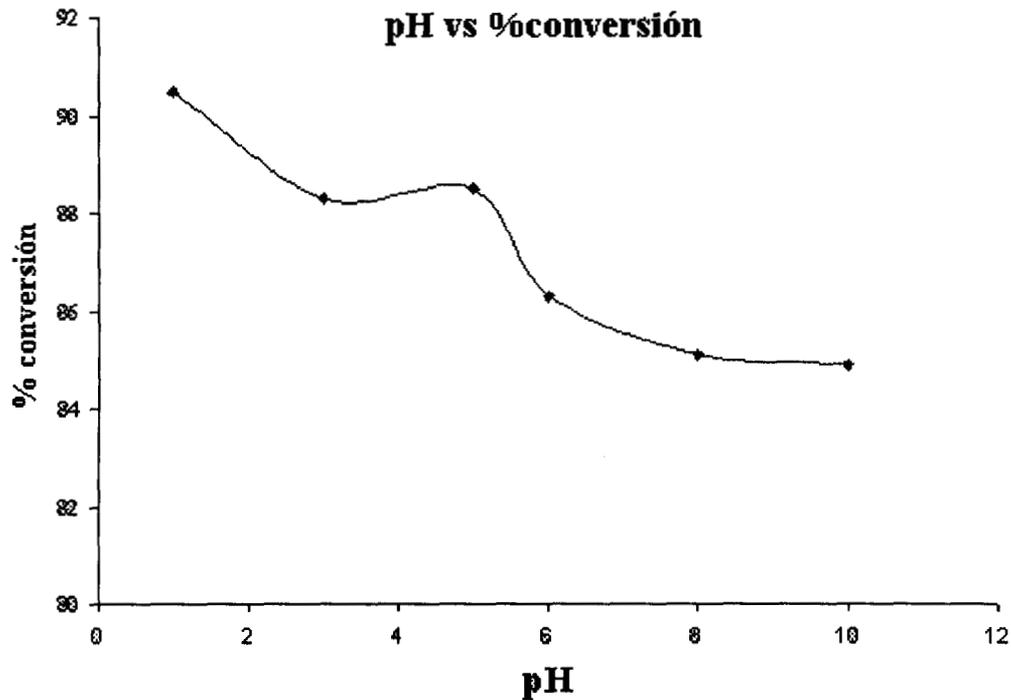
$$\text{Conversión} = \frac{W_p}{fW_t} \quad [2.4.4]$$

Donde:

W_p = Peso de polímero en la muestra del total. Este valor esta en relación directa con el monómero reaccionado.

W_t = Peso total de muestra.

En la gráfica 2.4.1 se muestra el comportamiento de la conversión en función del pH.



Gráfica 2.4.1.- Gráfica de pH en función del %conversión.

Se observa que conforme va aumentando la concentración de grupos acrilatos por el aumento de pH de reacción la conversión tiende a disminuir y al llegar a valores de pH aproximadamente de 7, prácticamente la conversión permanece constante.

Cabe mencionar que en las reacciones anteriores (R_1 - R_{21}) también se les determinó a algunas muestras la conversión, de las cuales se obtuvieron conversiones arriba del 80%; sin embargo, como todavía no se llegaba al material deseado, no se hizo una caracterización completa de sus propiedades, como fue el caso para el PAA obtenido a diferentes pH de reacción.

2.4.3.- DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR POR DISPERSIÓN DE LUZ ESTÁTICA

Para la determinación de los polímeros obtenidos a diferentes pH de reacción, se utilizó la técnica de dispersión de luz estática. La dispersión de luz es un método óptico empleado en la determinación del peso molecular peso promedio (\overline{M}_w) de polímeros en solución²⁷. El método se basa en la teoría de Rayleigh, la cual describe la dispersión en términos de tres factores: la intensidad de la luz incidente (I_0), la naturaleza óptica de las partículas disueltas y la intensidad de la luz dispersa (I) y la ecuación que describe el modelo es la siguiente²⁸:

$$R_{\theta} = \left(I r^2 / I_0 \right)_{\theta} = K M c \quad [2.4.5]$$

Donde:

R_{θ} = Relación de Raleigh

r = La distancia del observador (detector)

θ = El ángulo de dispersión.

c = La concentración

M = El peso molecular

La última parte de la expresión, la cual fue descrita por Peter Debye en 1944, está definida como una constante óptica representada por:

$$K = \left(2\pi^2 n_0 / \lambda^4 N_A \right) (dn/dc) \quad [2.4.6]$$

Donde:

λ = La longitud de onda del haz incidente

N_A = Número de Avogrado

n_0 = Índice de refracción del disolvente

dn/dc = Es el cambio del índice de refracción con la concentración del polímero en solución.

Metodología

De acuerdo a la ecuación (2.4.6), para poder determinar el peso molecular por dispersión de luz, se debe primero determinar el cambio del índice de refracción con la concentración (dn/dc).

Medición de dn/dc

Se prepararon 5 soluciones del PAA en un intervalo de concentración de 1×10^{-3} a 3×10^{-3} g/ml, perfectamente disueltas y filtradas con mallas de 0.25 y 0.45 micras. Para realizar las mediciones se utilizó un refractómetro diferencial marca Brice-Phoenix, modelo BP-2000-V (fig. 2.4.1).

El equipo consta de una celda la cual tiene dos compartimentos separados por una división transparente puesta a un ángulo a la dirección de transmisión del rayo de luz; en un lado se coloca el disolvente y en otra la solución. La posición 1 (d_1) es seleccionada de tal forma que la solución es colocada en el compartimiento trasero, cuando el manejo de la celda está hacia la lámpara. En la posición 2 (d_2) el manejo es cercano al observador.

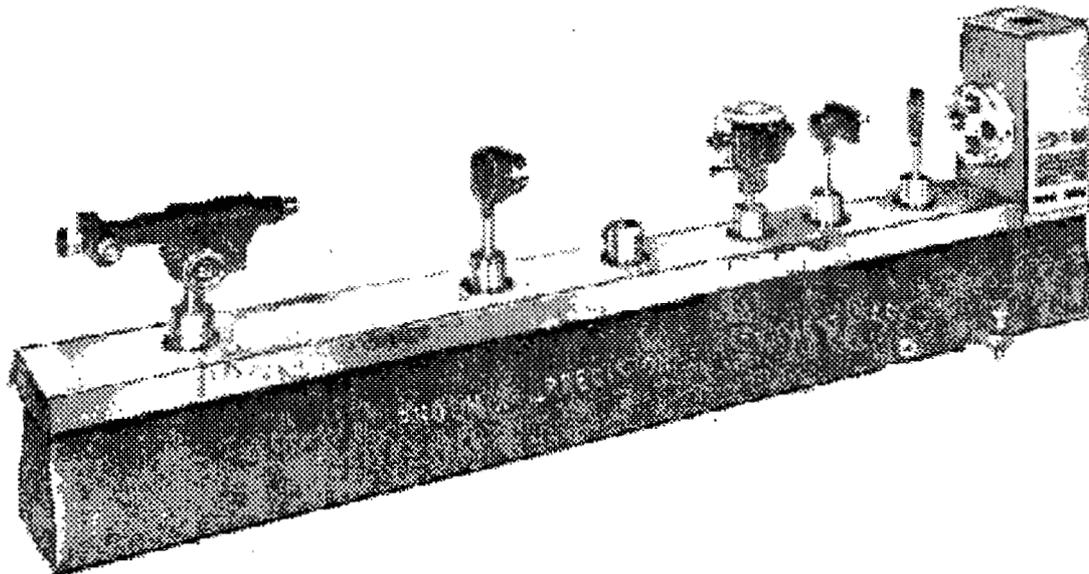


Fig. 2.4.1.- Refractómetro diferencial marca Brice-Phoenix

La celda es llenada y vaciada por medio de una jeringa equipada con un tubo de plástico de longitud corta para proteger la celda.

EL procedimiento que se siguió fue el siguiente: primero, puesto que es necesario hacer una corrección por disolvente, ambos compartimentos son llenados con este último; posteriormente se tapa la celda y se deja que el líquido permanezca por 10 min. con el fin de establecer un equilibrio térmico. Con la celda en la posición 1, el microscopio es enfocado sobre la abertura que está en el mirador hasta que la imagen de la abertura este bien definida. El “crosshair” se mueve de tal manera que corresponda con el centro de la imagen de la abertura, ajustando con el micrómetro ocular.

El valor entero del valor de la medición es leído directamente de la escala ocular y los decimales de la medición se obtiene del micrómetro ocular.

El procedimiento es repetido hasta un total de cinco lecturas en la posición 1, posteriormente nos pasamos a la posición 2 y nuevamente se hacen cinco lecturas. Se sigue el mismo procedimiento para las cinco soluciones preparadas a diferentes concentraciones.

Este procedimiento se repitió a dos longitudes de onda que en este caso fueron a 546nm (verde) y 436nm (morado). El procedimiento matemático que se sigue para obtener el dn/dc , se describe en detalle en el apéndice II.

Medición de peso molecular

La determinación del peso molecular se realizó en un equipo dispersión de luz estática, con un detector a multiángulo Dawn, modelo F de Wyatt Technology Corporation.

Se prepararon 6 soluciones en agua desionizada en un intervalo de concentración de 1×10^{-3} a 1×10^{-5} g/ml del polímero. Una vez perfectamente disueltas se filtraron con mallas millipore del tipo GV de 0.22 o 0.45 micras para posteriormente introducir las muestras, una por una, al equipo en celdas de vidrio de dimensiones específicas. Se colectan los datos con el programa Dawn 1^{28,29}, el cual, muestra las gráficas de Zimm, de Debye y de Berry. También reporta el radio promedio cuadrático de la partícula (RAS) y el segundo coeficiente del viral (A_2).

2.4.3.1.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El valor de dn/dc obtenido para los diferentes polímeros se muestran en la tabla 2.4.2, excepto para el polímero R₂₂, el cual formó alto contenido de gel, por lo que no pudo caracterizarse.

Tabla 2.4.2
 Datos de dn/dc obtenidos a 25°C y a una $\lambda=632$ nm

| Reacción | Muestra | dn/dc |
|-----------------|--|---------|
| R ₂₃ | Poli(ácido acrílico) sintetizado a pH=3 | 0.155 |
| R ₂₄ | Poli(ácido acrílico) sintetizado a pH=5 | 0.148 |
| R ₂₅ | Poli(ácido acrílico) sintetizado a pH=6 | 0.154 |
| R ₂₆ | Poli(ácido acrílico) sintetizado a pH=8 | 0.156 |
| R ₂₇ | Poli(ácido acrílico) sintetizado a pH=10 | 0.153 |

De aquí se puede considerar un valor de $\left(\frac{dn}{dc}\right) = 0.153 \pm 0.0012$.

A partir de las ecuaciones de las teorías de:

Raleigh;

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0 V} \quad [2.4.7]$$

Debye;

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2Bc \right) \left[1 + \frac{16\pi^2 \langle r^2 \rangle}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad [2.4.8]$$

Y utilizando un ajuste de regresión polinomial de los datos, se grafican:

Kc/R_θ en la ordenada, para las gráficas de Zimm; (R_θ / Kc) para Debye y $(Kc / R_\theta)^{1/2}$ para Berry.

Con una abscisa de $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kc$, en los tres casos obtenemos el Peso molecular M_w .

Algunas de las gráficas obtenidas se muestran en la figura 2.4.2, 2.4.3 y 2.4.4.

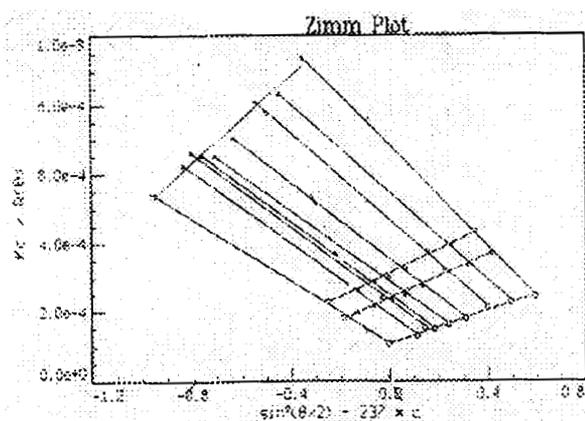


Figura 2.4.2.- Gráfica de Zimm del ácido poliacrílico, sintetizado a pH=5

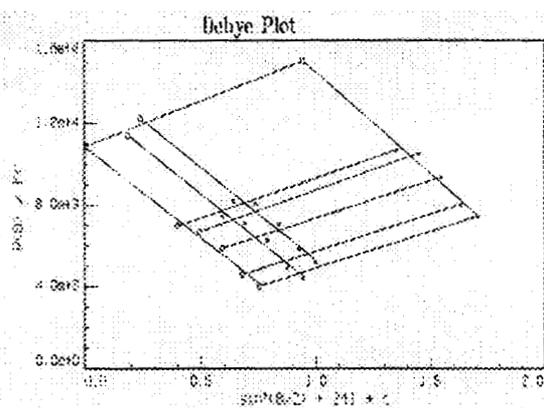


Figura 2.4.3.- Gráfica de Debye del ácido poliacrílico, sintetizado PH=2.5

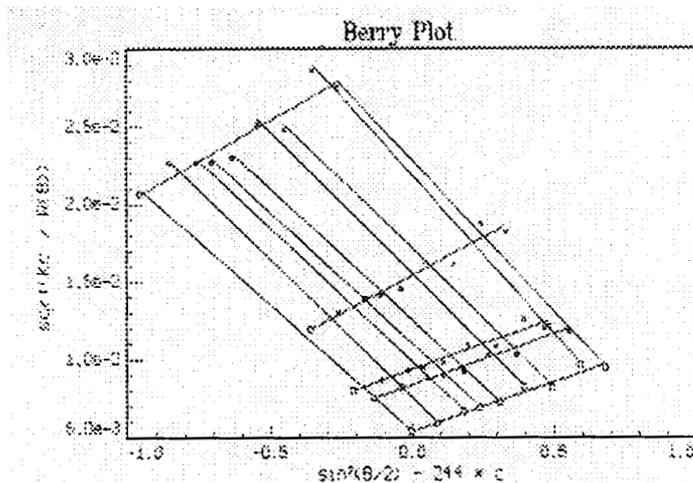


Figura 2.4.4.- Gráfica de Berry del Poli(ácido acrílico), sintetizado a pH=10.

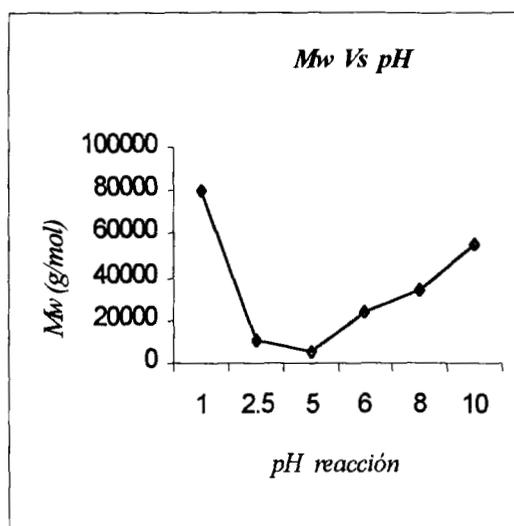
En el apéndice IV se describen más detalladamente los modelos utilizados en dispersión de luz estática para la determinación del peso molecular.

La tabla 2.4.3 muestra los datos M_w , encontrados según las gráficas de Berry y Debye.

Tabla 2.4.3
 Datos del Poli(ácido acrílico) obtenidos por dispersión de luz.

| <i>Muestra</i> | <i>Ordenada</i> | <i>M_w</i> (g/mol) |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------|
| R ₂₃ | (R_{θ} / Kc) | 10, 800 |
| R ₂₄ | (R_{θ} / Kc) | 5, 290 |
| R ₂₅ | $(Kc / R_{\theta})^2$ | 24, 200 |
| R ₂₆ | $(Kc / R_{\theta})^2$ | 34, 700 |
| R ₂₇ | $(Kc / R_{\theta})^2$ | 55, 200 |

En la gráfica 2.4.2, se muestran los valores de *M_w* obtenidos contra pH de reacción.



Gráfica 2.4.2.- Influencia del pH de reacción sobre el peso molecular *M_w*.

Se observa que los pesos moleculares mas altos se obtienen a pH extremos, en donde se tiene por un lado el ácido acrílico no dissociado (pH muy ácido) y, por otro, el ion acrilato (pH básicos) y el mínimo se tiene alrededor de pH=5 el cual, curiosamente, es un valor muy cercano al pKa del monómero de ácido acrílico , en el cual se tiene la misma concentración de ácido acrílico no dissociado que de iones acrilato.

Sin embargo, cabe mencionar que estos valores deben tomarse con cierto recelo, a pesar de que dispersión de luz es una técnica considerada como un método absoluto para la determinación del peso molecular, ya que las mediciones no fueron realizadas a fuerza iónica constante y, en el caso del poli(ácido acrílico), el cual tiene un comportamiento polielectrolítico, éste es un factor que modifica el comportamiento en solución del polímero y por lo tanto del peso molecular.

Ahora bien tomando los polímeros obtenidos a diferentes pH de reacción se continuó su estudio de caracterización de forma más exhaustiva, cuyos resultados se muestran en el siguiente capítulo, así como la técnica y el procedimiento utilizado.

225981


ASOCIACION DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2

A través de la síntesis desarrollada en este trabajo se plantean los diferentes problemas encontrados al polimerizar poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular en solución acuosa con un agente de transferencia convencional (alcohol isopropílico) a conversiones altas que corresponden a un proceso factible. De los factores que se observaron como más importantes fue el efecto gel, el cual es causado por una disminución en la constante de velocidad de determinación, cuando incrementa la conversión, ya que, conforme la polimerización procede la viscosidad del sistema aumenta y la terminación llega a hacerse mas lenta y aun cuando la velocidad de propagación también disminuye el efecto es mucho menor, dando como consecuencia un incremento en el peso molecular.

La técnica de polimerización más recomendable para sintetizar un PAA de bajo peso molecular en medio acuoso, utilizando un agente de transferencia convencional es a través de un proceso semicontinuo, aun a concentraciones iniciales de monómero al 25% en peso respecto al total; sin embargo, no se recomiendan porcentajes arriba de este valor aun utilizando altas concentraciones de agente de transferencia.

Al determinar el peso molecular, se observa que a altos valores de pH ($\text{pH} > 7$) en donde se tiene un homopolímero de poli(ácido acrílico) o a bajos valores de pH ($\text{pH} < 2$), donde también se presenta un homopolímero pero de PAA, se obtienen altos pesos moleculares y que el menor peso molecular se obtiene en la región cercana al pK_a del monómero de ácido acrílico, en la cual se tiene un copolímero de ácido acrílico-acrilato de sodio; lo cual lleva a pensar que la cinética que predomina, en la región de los homopolímeros, ya sean del PAA o el poli(acrilato de sodio) genera altos pesos moleculares y que cuando se tiene la presencia de la dos especies esta cinética se ve modificada generando bajos pesos moleculares.

Otro aspecto importante, a considerar, dentro de la reacción de polimerización del poli(ácido acrílico) es la forma de ajustar el valor de pH de reacción al monómero, siendo

mejor neutralizarlo antes de dosificarlo, ya que al parecer, el hecho de introducir la base (NaOH) directamente al sistema, genera efectos de autoaceleración que producen formación de geles, generando polímeros de alto peso molecular.

La determinación del peso molecular de un polielectrolito es en sí mismo un problema complejo que requiere gran cantidad de trabajo de investigación y aun cuando existen varios métodos para su determinación, no hay que olvidar que se trata de materiales ionizables los cuales son fuertemente influenciados por el medio.

REFERENCIAS

1. Cutié S.S., Smith P.B., Henton D.E., *J. Polym. Sci.*, **35**, 229 (1997).
2. Bautzenberg H., "Polyelectrolytes", 2nd ed., Hanser publisher, p. 13-40 (1994).
3. Kabanov V.A., Topchiev D.A., *J. Polym. Sci.*, **153**, 238-245 (1974).
4. Molyneux P., "Water-soluble synthetic polymers", Vol. 1, 4nd Ed. (1985).
5. Molyneux P., "Water-soluble synthetic polymers", Vol. 2, 4nd Ed. (1985).
6. Brandup J., Immergut E.H.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Willey, New York, II-81 (1989).
7. Kabanov V.A., Topchiev D.A., *J. Polym. Sci.*, **173**, 1238-1247 (1973).
8. Scott R.A., Peppas N.A., *AIChE Journal*, **43**, 135-144 (1997).
9. Cabaness W. R., Lin T.Y., *J. Polym. Sci. A-1*, **9**, 2155 (1971).
10. Enikolopyan N.S., Smirnov B.R., *J. Polym. Sci.*, **19**, 879 (1981).
11. Burczyk A.F., O'Driscoll K.F., *J. Polym. Sci.*, **22**, 3255 (1984).
12. Nemeč J.W. , Bauer W., *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd Ed, Wiley, New York (1988).
13. Zhao X., Zhu S., Hamielec A.E., Pelton R.H., *Macromol. Symp.*, **92**, 253-259 (1995).
14. Rangarai A., Rakshits A.K., *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 45-56 (1997).
15. Gridnev A.A., Ittel S.D., *Macromolecules*, **29**, 5864-5874 (1996).
16. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", ed. McGraw-Hill, New York, p. 25-44.
17. Terayama H., Wall F.T., *J. Polym. Sci.*, **16**, 357-365 (1955).
18. Kurata M., Tsunashima Y., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Willey, New York, VII-1 (1989).

19. Terayama H., Wall F.T., *J. Polym. Sci.*, **19**, 181-198 (1956).
20. Bautzenberg H., "Polyelectrolytes", 2nd ed., Hanser publisher, p. 215-233 (1994).
21. Kolthoff M., Miller I.K., *J. Polym. Sci.*, **73**, 3055-3059 (1995).
22. Henton D.E., Powell C., *J. Polym. Sci.*, **5**, 591-600 (1996).
23. Sarkar S., Konar R.S., *J. Polym. Sci.*, **39**, 1061-1077 (1990).
24. Santos A.M., Guillot J., *J. Polym. Sci. Part-A*, **34**, 1271-1281 (1996).
25. Brandup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Willey, New York, II-1 (1989).
26. Montgomery D.C., "Design y analysis of experiments", 3rd ed., Jonh Wiley & sons, New York, (1991).
27. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, New York, p. 327-338.115
28. Tanford C., "Physical Chemistry of Macromolecules", Jonh Wiley & Sons, USA (1961).
29. Huglin M.B., "Light Scattering from Polymer Solutions", Academic Press, New York (1972).
30. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", ed., McGraw-Hill, New York, p. 293-306.

CAPÍTULO 3

***CARACTERIZACIÓN DEL PAA DE BAJO
PESO MOLECULAR OBTENIDO A
DIFERENTES pH DE REACCIÓN***

3.1.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

En el presente capítulo se muestra los resultados obtenidos sobre la transición vítrea de los polímeros obtenidos a diferentes pH de reacción (R₂₃-R₂₇) en función de a) grado de neutralización, b) pH de reacción y c) Concentración de NaCl. Utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido a temperatura lineal y modulada.

3.1.1.- GENERALIDADES

La Calorimetría diferencial de barrido^{1,2} (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis térmico, la cual ha sido utilizada para medir la temperatura y flujos de calor asociados con transiciones en materiales, como una función del tiempo y la temperatura. Tales medidas proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de cambios físicos y químicos que involucran procesos exotérmicos y endotérmicos o cambios en la capacidad calorífica. DSC es la técnica de análisis térmico más usado con aplicación a polímeros, materiales orgánicos y a varios materiales inorgánicos.

El DSC convencional no permite que transiciones complejas como relajaciones entálpicas las cuales ocurren en el intervalo de la transición vítrea o la cristalización y fusión simultáneas en algunos materiales, sean propiamente analizadas. Debido a que las medidas convencionales de DSC son un promedio de todos los eventos térmicos en la muestra y, por lo tanto, no permiten separar las diferentes transiciones que ocurren en un mismo intervalo de temperatura.

El DSC con temperatura modulada³⁻²⁰ (MDSC, por sus siglas en inglés) es una técnica relativamente nueva y muy útil, la cual proporciona no solamente la misma información de un DSC convencional, si no que también proporciona información no disponible por este último. El resultado es una forma más completa de entender el comportamiento fundamental de las propiedades de los materiales.

La teoría que soporta el DSC modulado puede ser fácilmente entendida por la comparación al DSC convencional. En el DSC convencional, la diferencia en flujo de calor entre una muestra y una referencia inerte, es medida como una función del tiempo y la temperatura en donde ambos son sujetos a un ambiente controlado de tiempo, temperatura y presión. El instrumento más común diseñado para hacer medidas de DSC es el mostrado en la figura 3.1.

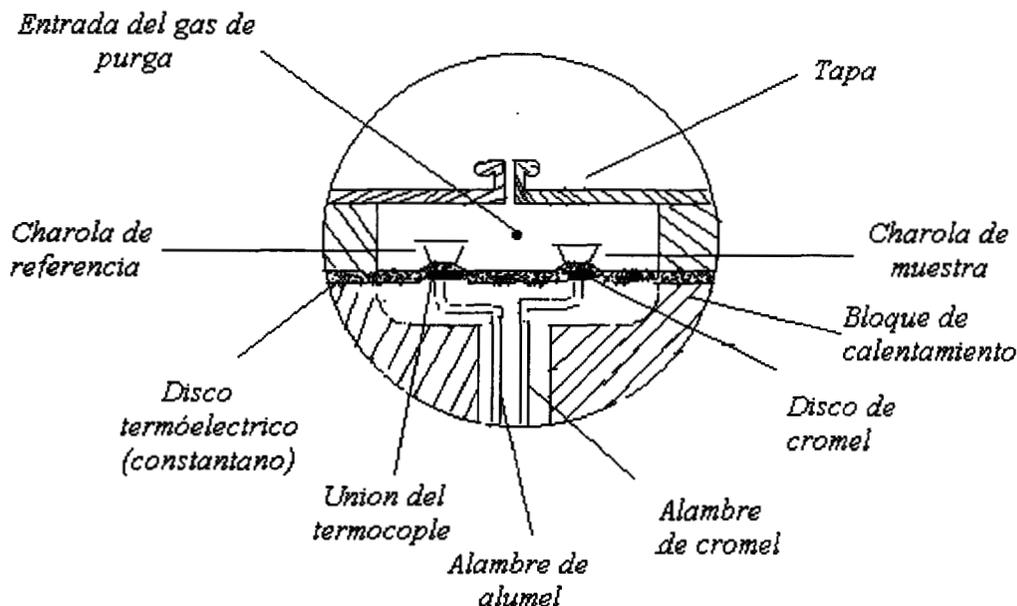


Fig. 3.1.1.- Esquema de DSC.

La muestra contenida en una charola de metal, y la referencia (una charola vacía) se coloca sobre la plataforma de un disco de constantano. Como el calor es transferido a través del disco, el flujo de calor diferencial de la muestra y la referencia es medida por área de un termopar, el cual está unido al disco de constantano por un sello de cromel. Estos termopares están conectados en serie y miden el flujo de calor diferencial usando el equivalente térmico de la ley de Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad [3.1.1]$$

Donde:

$$\frac{dQ}{dt} = \text{Flujo de calor.}$$

ΔT = La diferencia de temperatura entre la referencia y al muestra.

R_D = La resistencia térmica del disco de constantano.

El gas de purga es suministrado a la cámara de la muestra a través de un orificio, en el bloque de calentamiento. El resultado es un ambiente térmico uniforme y estable, lo cual asegura una mejor sensibilidad y línea base.

En MDSC un perfil de calentamiento adicional al del DSC convencional se aplica a la muestra y a la referencia. Específicamente, una modulación sinusoidal (oscilación) es sobrepuesta sobre el convencional calentamiento o enfriamiento lineal, para producir un perfil, en el cual, la temperatura de la muestra promedio continuamente está cambiando con el tiempo, pero en forma no lineal. El efecto neto de imponer este perfil de calentamiento más complejo sobre la muestra es el mismo, que si dos experimentos fueran corridos simultáneamente sobre el material: Un experimento a la velocidad de calentamiento lineal tradicional y otro a una velocidad sinusoidal.

La velocidad real para un experimento modulado depende de tres variables:

- a).- Velocidad de calentamiento principal (intervalo de 0-100 °C/min).
- b).- Periodo de modulación (intervalo 10-100 segundos).
- c).- Amplitud de la temperatura en modulación (intervalo $\pm 0.01-10^\circ\text{C}$).

La ecuación general que describe el flujo de calor resultante en cualquier punto en un experimento de DSC ó MDSC es mostrada en la ecuación 3.1.2.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p\beta + f(T, t) \quad [3.1.2]$$

Donde:

$\frac{dQ}{dt}$ = Flujo de calor total.

C_p = Capacidad calorífica.

β = Velocidad de calentamiento (dT/dt).

$f(T, t)$ = flujo de calor del proceso cinético (temperatura absoluta y dependiente del tiempo).

Como se puede ver de la ecuación (3.1.2), el flujo de calor total $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$, el cual es solamente la medida de flujo de calor por DSC convencional, tiene dos componentes: una de ellas es una función de la capacidad calorífica de la muestra y la velocidad del cambio de temperatura y la otra componente es una función de la temperatura absoluta y del tiempo. El DSC modulado determina el total, así como también estas dos componentes de flujo, lo que permite un mejor entendimiento en las transiciones complejas de los materiales.

Los dos componentes de flujo son frecuentemente referidos por nombres diferentes. El término " $C_p\beta$ " se conoce como componente de la capacidad calorífica o flujo de calor reversible y a la parte de " $f(T, t)$ " se le conoce como componente cinético o flujo de calor no reversible.

3.1.2.- METODOLOGÍA

Las mediciones se realizaron en dos equipos de calorimetría diferencial de barrido y en modos de calentamiento lineal y modulado. A continuación se describe el procedimiento utilizado en cada caso.

a).- Calorímetro diferencial de barrido, modelo 910, con modo de calentamiento lineal.

Los primeros datos de la Tg se obtuvieron en un calorímetro diferencial de barrido, modelo 910, marca Dupont. Con las siguientes condiciones de análisis: una rampa de calentamiento lineal a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperatura de -50°C a 150°C .

b).- Calorímetro diferencial de barrido, modelo 2920, con modo de calentamiento lineal.

Estas mediciones se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC 2920, marca TA Instruments Analyst System (fig. 3.1.2), equipado con accesorios para subambiente. Las condiciones de análisis fueron similares al caso anterior, con un calentamiento lineal de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a diferentes intervalos de temperatura.

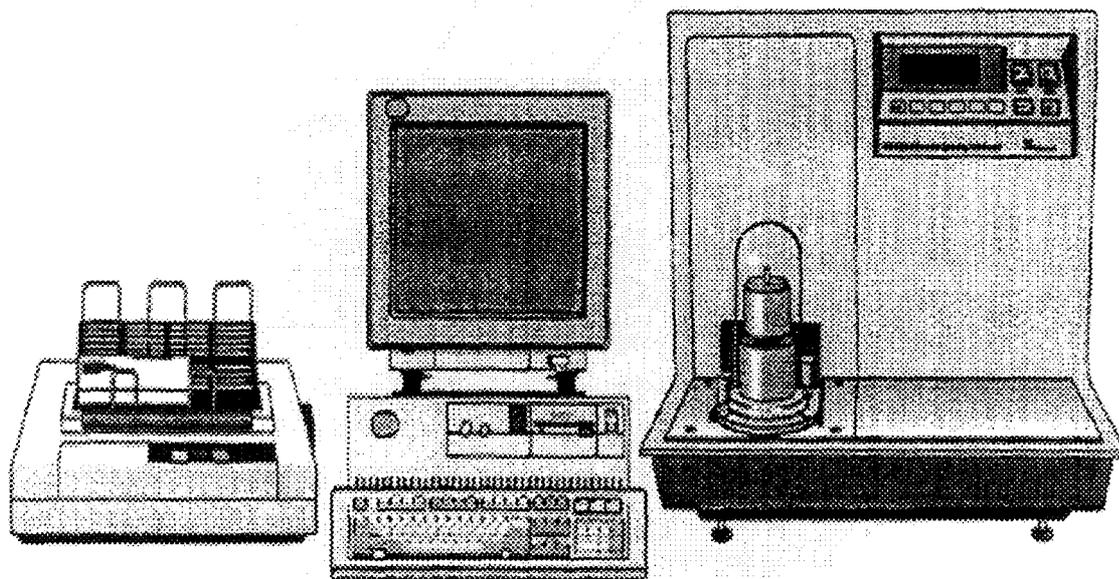


Fig.3.1.2.- Equipo de MDSC

c).- Calorímetro diferencial de barrido, modelo 2920, con modo de calentamiento modulado.

Como se cambió el modo de calentamiento lineal a modulado, el equipo debe calibrarse a las nuevas condiciones de análisis, el procedimiento y los resultados de la calibración se muestran en el apéndice III.

Las condiciones de análisis para las muestras en el modo de calentamiento modulado fueron las siguientes:

Primera corrida

Equilibrar a -20°C
Isotérmico 1 min
Modulado $\pm 1^{\circ}\text{C}$ cada 45 seg
Rampa: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Intervalo de 5° a 90°C

Segunda corrida

Equilibrar a -20°C
Isotérmico 1 min
Modulado $\pm 1^{\circ}\text{C}$ cada 45 seg
Rampa: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Rampa de 5° a $X^{\circ}\text{C}$ (X depende del polímero a analizar)

En los tres casos (a,b y c) se pesaron entre 10 y 15 mg de muestra y posteriormente fueron encapsuladas en charolas de aluminio marca TA Instruments Analyst System, con un dispositivo de sello a presión, el cual se muestra en la figura 3.1.3.

El análisis de todas las muestras fueron en una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo 50 ml/min.

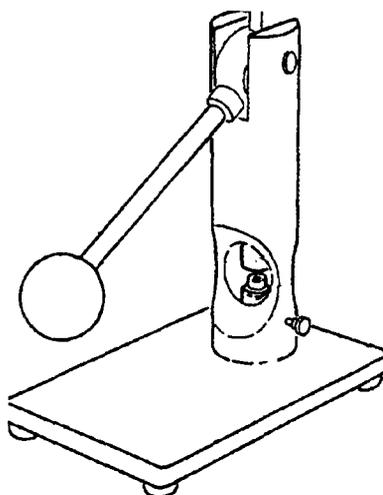


Fig 3.1.3.- Dispositivo para encapsular las muestras para DSC.

Los termogramas usado para determinar la T_g corresponde a la segunda corrida, con el fin de remover cualquier tensión interna o efectos de relajación, así como cualquier traza de agua absorbida durante el encapsulamiento de las muestras.

Cabe hacer notar que la temperatura de transición vítrea corresponde al punto de inflexión de la endoterma correspondiente al intervalo de la transición vítrea.

3.1.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aunque se han realizado varios estudios sobre la transición vítrea (T_g) del poli(ácido acrílico), hay una discrepancia significativa respecto a los datos reportados. Los valores que son frecuentemente observados para este polímero están en el intervalo de $88-109^{\circ}\text{C}$ ²¹⁻²⁴ y otros reportan valores en el intervalo de $120-160^{\circ}\text{C}$ ^{25,26}.

Greenberg y colaboradores²⁷, por su parte, sugieren que esta discrepancia puede ser debida a un alto grado de interacción intramolecular con el agua, adquirida durante el proceso de

preparación del polímero. Otros como J.J. Maurer²¹ mencionan que esta diferencia puede ser una consecuencia directa de la tacticidad de los materiales.

Por otro lado, la gran mayoría de los estudios están enfocados a la determinación de Tg del poli(ácido acrílico) con pesos moleculares arriba de 100, 000¹⁻⁹ Da y muy pocos a pesos moleculares bajos⁸ (Mw<100,000 Da).

Mohammed y colaboradores²⁸ hacen algunos estudios de la Tg del poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular y reportan una Tg de 95.1°C, para un polímero de peso molecular de 20,000. Sin embargo, no especifican las condiciones de secado y preparación del polímero en una forma bien definida y, considerando que son factores determinantes en esta propiedad, la comparación entre datos es poco factible.

A continuación se muestran los resultados obtenidos indicando el equipo y el modo de calentamiento; así como, las condiciones de preparación de la muestra utilizados en cada caso.

a).- DSC modelo 910, con modo de calentamiento lineal.

En las figuras 3.1.4, 3.1.5 y 3.1.6 se presentan algunos de los termogramas del poli(ácido acrílico) obtenidos a diferentes pH de reacción (pHr) con el DSC modelo 910.

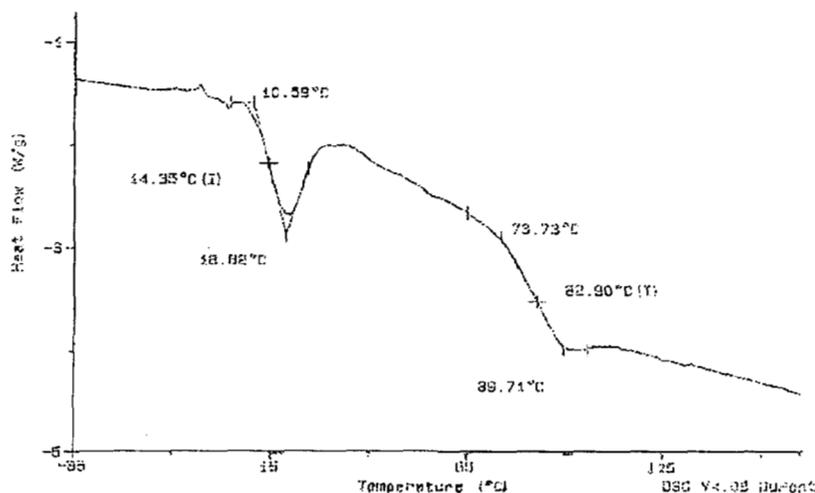


Fig. 3.1.4.- Termograma del PAA sintetizado a pH=3 con peso molecular de 10, 800 Da.

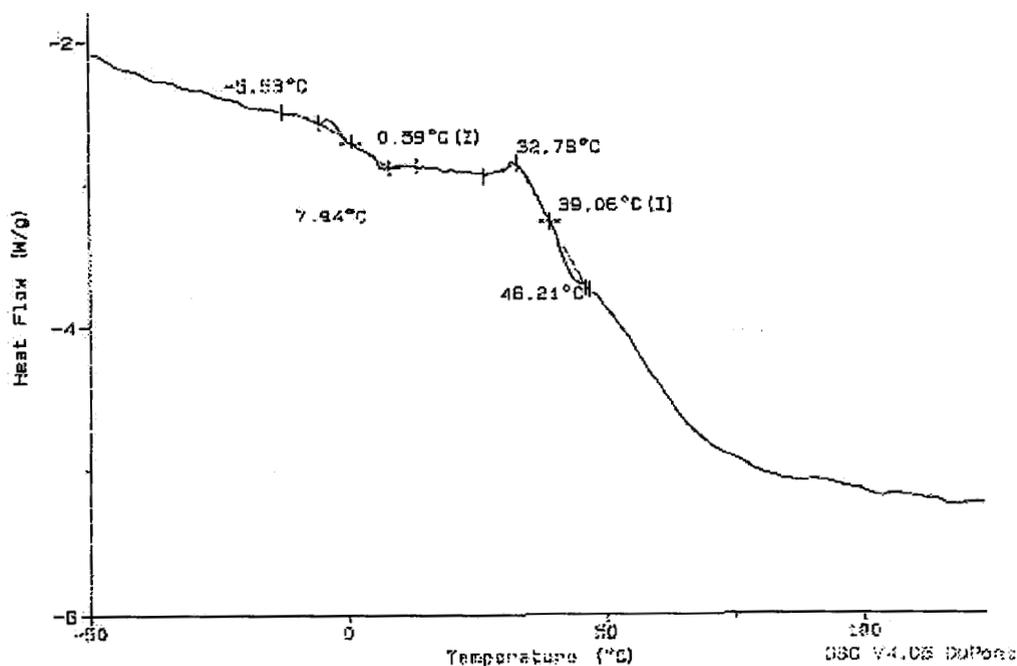


Fig. 3.1.5. Termograma del PAA sintetizado a pH=6 con de peso molecular de 24,200 Da.

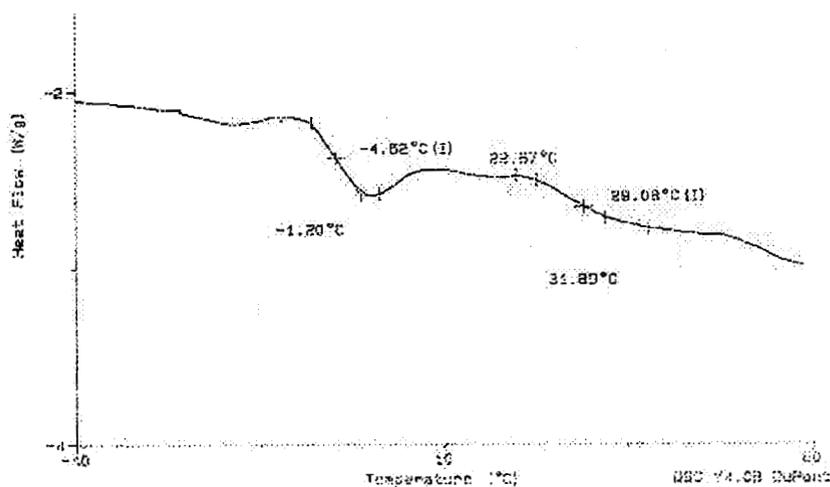


Fig. 3.1.6. Termogramas del PAA sintetizados a pH=10, de peso molecular 55,200 Da.

En los tres termogramas se observan dos aparentes transiciones vítreas; una de las cuales se presenta a bajas temperaturas (14.35°C a pH=3, 0.59°C a pH=6 y -4.56°C a pH=10), lo cual no concuerda con el comportamiento rígido del PAA a temperatura ambiente; además,

no hay razones experimentales que apoyen la presencia de dos transiciones vítreas en los materiales analizados. Por otro lado, si tomamos en cuenta el valor de la Tg mas alto, en cada uno de los termogramas (82.9°C a pHr=3, 39.06°C a pHr=6 y 29.06 °C a pHr=10) tampoco coinciden con lo hasta ahora reportado para el PAA²¹⁻²⁸, aunado al hecho de que en algunos termogramas dichas transiciones no se definen bien.

Por otro lado, estos resultados indican que obtener e interpretar un termograma del PAA correctamente, requiere de varias consideraciones; las cuales, si no son tomadas en cuenta, pueden llevar a resultados incorrectos. Entre los efectos más importantes están: (1) El efecto plastificante del agua, la cual desplaza la Tg a valores más bajos y (2) La formación de grupos anhídridos, la cual aumenta el valor de la Tg, por lo que a continuación se analizan los efectos de estos factores en los materiales obtenidos a diferentes valores de pH de reacción.

Las mediciones de la Tg a partir de este momento, se realizaron en un DSC modelo 2920, debido a los inconvenientes encontrados con el DSC modelo 910 utilizado.

b).- DSC modelo 2920, con modo de calentamiento lineal.

Efecto del agua en la Tg del poli(ácido acrílico)

Para obtener un valor de Tg confiable, debemos tomar en cuenta la fuerte afinidad del poli(ácido acrílico) por el agua, lo cual puede introducir efectos de plastificación, desplazando la Tg a valores más bajos²⁹.

Los termogramas fueron obtenidos con una rampa de calentamiento lineal a una velocidad de 10°C/min con las muestras del PAA sin ser sometidas a un proceso de secado.

En la figura 3.1.7 se muestra el termograma de una muestra de poli(ácido acrílico) sintetizado a un valor de pH=3 (formulación R₂₃). El valor de T_g, obtenido en este caso fue de 25°C, que si lo comparamos con los valores comúnmente reportados para este material los cuales están arriba de 90°C²¹⁻²⁸, muestran el efecto plastificante del agua al desplazar la T_g a valores muy bajos. Desde el punto de vista físico, el material en estas condiciones tiene un comportamiento huloso a temperatura ambiente, contrario al comportamiento rígido que tiene el PAA seco a las mismas condiciones de temperatura. Sin embargo, no se observa el mismo comportamiento en el termograma obtenido para una muestra de PAA sintetizada a pH=10, (fig. 3.1.8) en el cual no se observa una T_g y sí un pico endotérmico, muy parecido a una fusión. El hecho de que no se observe la transición vítrea a estas condiciones puede ser debido a un apantallamiento ocasionada por la fuerte interacción con el agua presente en la muestra. Esto se podrá corroborar mas tarde, al someter las muestras a un proceso de secado.

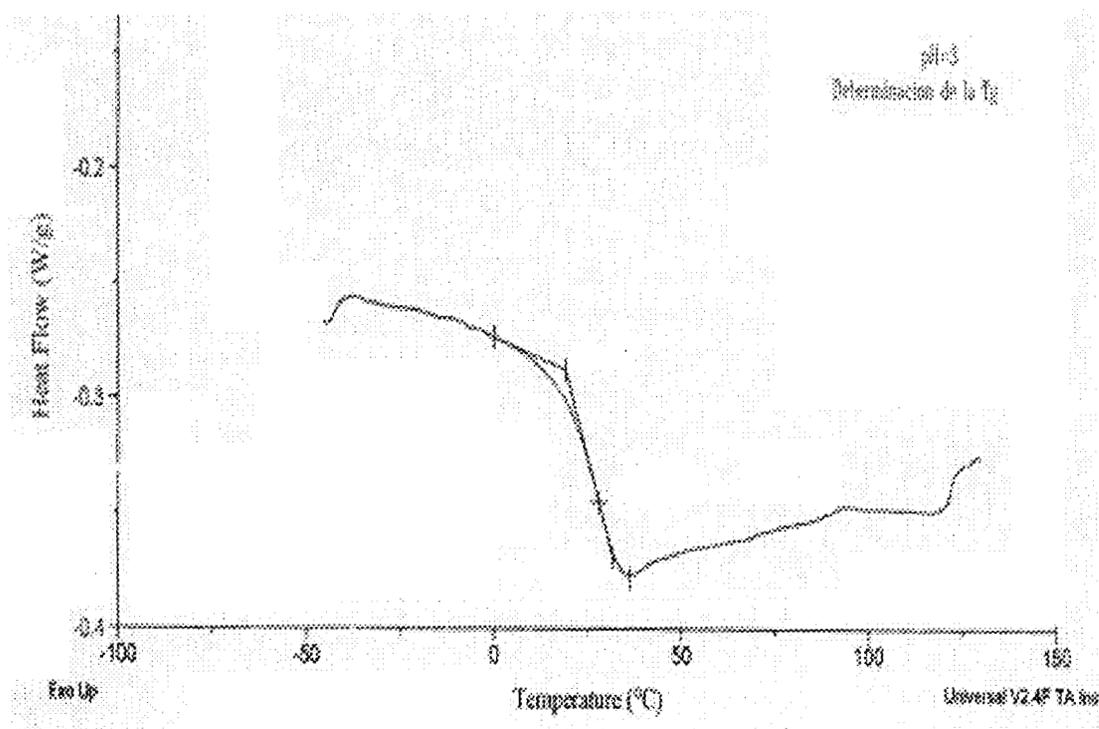


Fig. 3.1.7.- Termograma del PAA sintetizado a pH=3 y peso molecular de 10, 800 (formulación R₂₃).

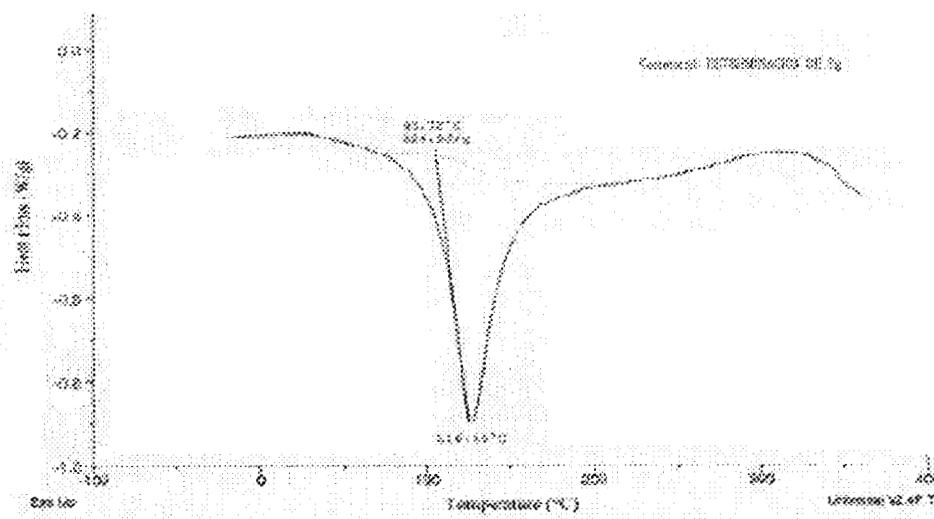


Fig. 3.1.8.- Termograma del PAA sintetizado a pH=10 (formulación R₂₇) y peso molecular de 55, 200

En la figura 3.1.9 se muestra el traslape de varios termogramas del poli(ácido acrílico) sintetizados a diferentes pH de reacción, mostrando que conforme se tiene la presencia de grupos ácidos (pH=3-pH=5) hay presencia de la transición vítrea. Sin embargo, cuando se tiene un homopolímero o un polímero con una alta concentración de acrilato de sodio, la transición “desaparece” y se observa un pico de fusión endotérmico muy parecido a una fusión, prácticamente a la misma temperatura.

AVILA, SERVICIOS DE SERVICIOS
 AVILA, SERVICIOS DE SERVICIOS
 AVILA, SERVICIOS DE SERVICIOS

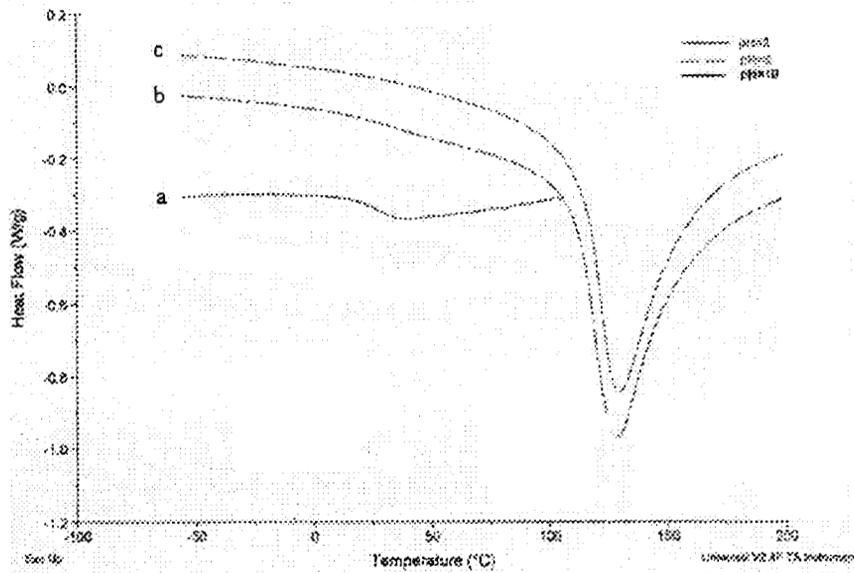


Fig. 3.1.9.- Traslape de Termogramas del PAA a diferentes pH de síntesis. (a) PAA sintetizado a pH=3 (R₂₃). (b) PAA sintetizado a pH=8 (R₂₅). (c) PAA sintetizado a pH=10 (R₂₇).

En la tabla 3.1.1 se muestran los valores de la Tg obtenidos en cada caso.

Tabla 3.1.1
Valores de la Tg para PAA a diferentes pH de reacción.

| pH _{síntesis} | Tg (°C) |
|------------------------|---------|
| 3 | 25 |
| 8 | ---- |
| 10 | ---- |

---- Ausencia de Tg

Efecto de la formación de grupos anhídridos en la Tg del poli(ácido acrílico)

Otro factor importante al determinar la Tg del PAA, es la necesidad de identificar condiciones de secado que remuevan el agua, sin cambiar o modificar la composición vía la formación de grupos anhídridos. Estudios anteriores demuestran que la Tg del PAA, se incrementa en forma proporcional con el contenido anhidro^{24,26}. De acuerdo a J.J. Maurer²¹ la formación de grupos anhídridos es ligeramente perceptible a 95°C, significativamente a 113°C y se incrementa substancialmente a 123°C. En el termograma de la Fig. 3.1.10, se observa el desplazamiento gradual de la Tg cuando una misma muestra del PAA sintetizado a un pH de reacción de 5 (formulación R₂₄) es sometida a varios barridos a temperaturas arriba de 100°C. Los termogramas fueron obtenidos con una rampa de calentamiento lineal de 10°C/min.

El barrido inicial, termograma "a", fue obtenido con un barrido en el intervalo de -50°C a 125°C; esa misma muestra fue enfriada a -50°C y barrida hasta 145°C, para generar el termograma "b"; el tercer termograma se generó con la misma muestra, enfriando nuevamente a -50°C y calentando a 200°C. En donde se observa ya un claro proceso de descomposición de la muestra.

Esta diferencia puede deberse, por un lado a la formación de grupos anhídridos y, por otra, a la historia térmica diferente que experimenta el material en cada uno de los barridos.

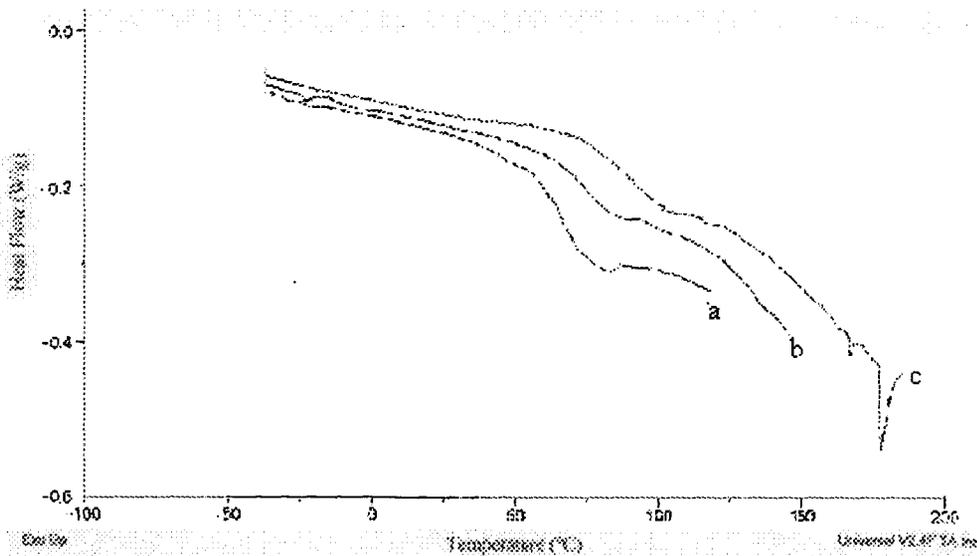


Fig. 3.1.10.- Termogramas del PAA sintetizado a pH=5, cuando el material es barrido varias veces a temperaturas arriba de 100°C.

En la tabla 3.1.2, se reporta la Tg obtenida en cada caso.

Tabla 3.1.2
Desplazamiento de la Tg, en función de la Temperatura.

| <i>Termograma</i> | <i>Tg (°C)</i> |
|-------------------|----------------|
| a | 66 |
| b | 75 |
| c | 87 |

De acuerdo a J.J. Maurer²¹ una temperatura de 90°C con un tiempo aproximado de 16 hrs. con vacío es suficiente para la remoción de agua sin llegar a la formación anhídrida. Tomando estos datos como antecedentes se optó por tomar como condiciones de secado una temperatura de 70°C y un tiempo de secado de 40 hrs. a un vacío de 50 mmHg.

Se obtuvieron espectros de infrarrojo (IR) de las muestras después de haber pasado por el proceso de secado, para asegurar que no hubiera modificación de la estructura que pudiera

alterar el valor de la Tg reportada. Los espectros de infrarrojo fueron realizados en muestras sólidas, formando pastillas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet 205XB, en modo de transmitancia, con 32 scanners y una resolución de 4 cm^{-1} (fig 3.1.11).

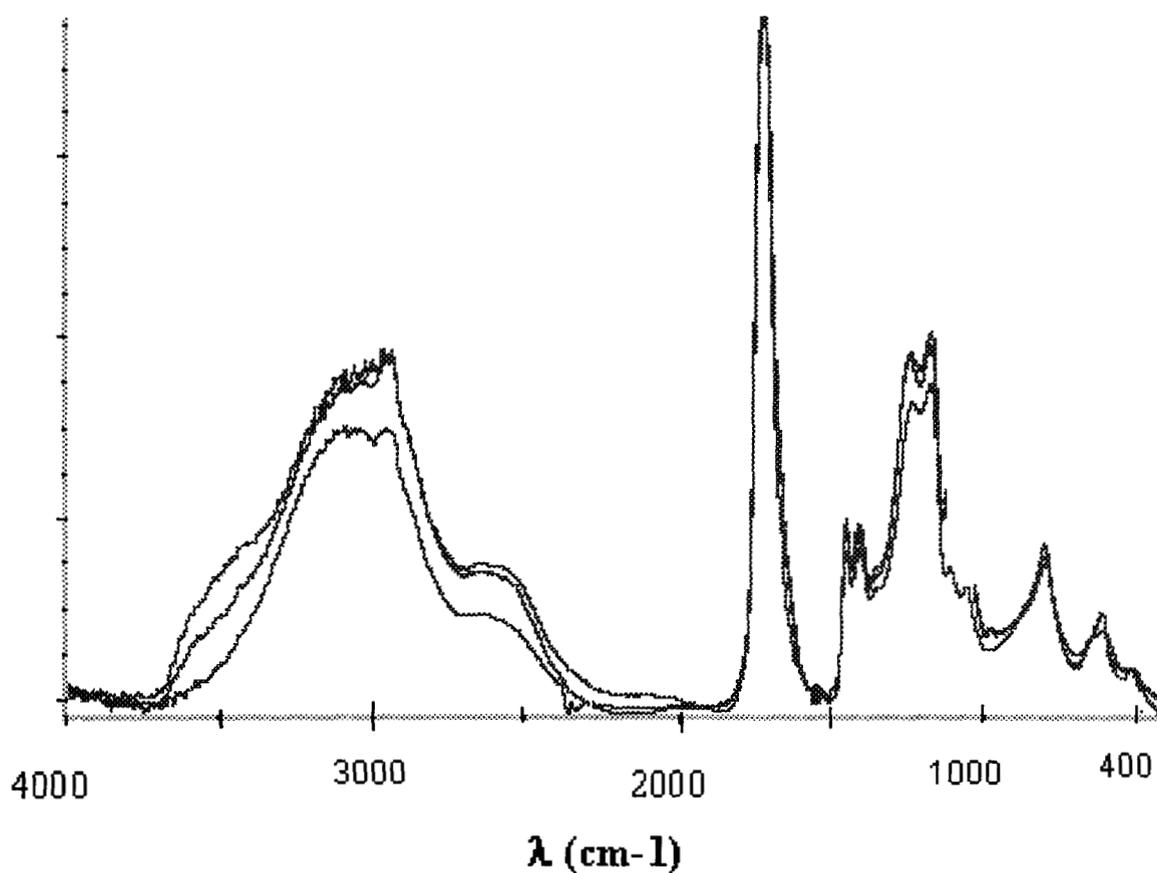


Fig. 3.1.11.- Espectro de IR del PAA con pHi=3 (formulación R₂₃). (a) Muestra del PAA después del proceso de secado.

Si existiera la aparición de bandas a 1806 , 1757 y 1030 cm^{-1} y la desaparición de las bandas a 1708 y 1243 significaría que después del proceso de secado hubo una conversión del ácido carboxílico a grupos anhídridos^{26,24}. Por lo tanto, debido a la ausencia de estas bandas podemos asegurar que a las condiciones de secado de 70°C durante 40 horas no hay formación anhídrida en las muestras.

Como segundo paso, había que corroborar que a las condiciones del primer barrido, en DSC, el cual se preestableció en un intervalo de -25°C a 90°C tampoco hubiera formación de grupos anhídridos. En la figura 3.1.12, se muestra un termograma del PAA sintetizado a $\text{pH}=6$ (formulación R_{25}) y debido a que la transición esta mejor definida a pH ácidos, se le hizo el análisis con este material pero con un pH impuesto de 3 (pH ajustado a un polímero). Se muestran tres barridos en un intervalo de -25 a 90°C , para una misma muestra.

En el termograma (fig. 3.1.12) no se observa ningún desplazamiento apreciable en las curvas, por lo que podemos tomar este intervalo de temperatura, como primer barrido en las subsecuentes mediciones.

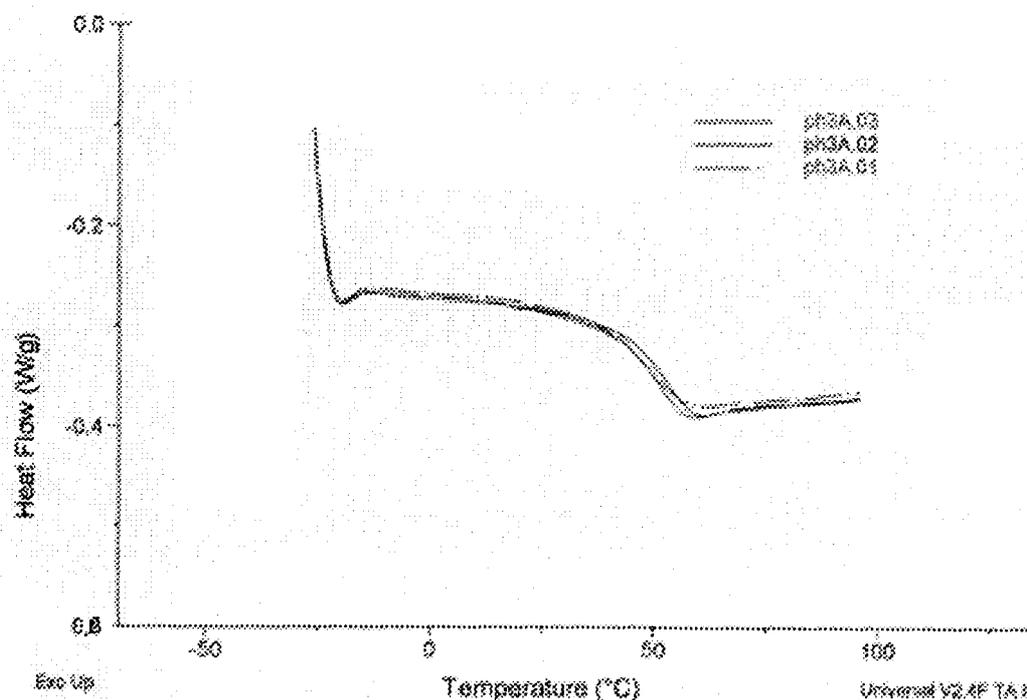


Fig. 3.1.12.- Termogramas del PAA correspondiente a R_{25} , (pH de reacción=6) y con un $\text{pHi}=3$.

Valor de la T_g obtenida del flujo total, con calentamiento lineal

Una vez analizado el efecto plastificante del agua y la formación de grupos anhídridos en la temperatura de transición vítrea de los materiales obtenidos, se procedió a determinar los valores de la Tg con calentamiento lineal.

Los valores de la Tg que a continuación se reportan fueron obtenidos utilizando una rampa de calentamiento lineal de 10°C/min, graficando flujo total vs temperatura. Secando los materiales a una temperatura de 70°C durante 40 hrs. a vacío.

En la figura 3.1.13 y 3.1.14 se muestra algunos de los termogramas obtenidos de los materiales sintetizados a diferentes pH de reacción.

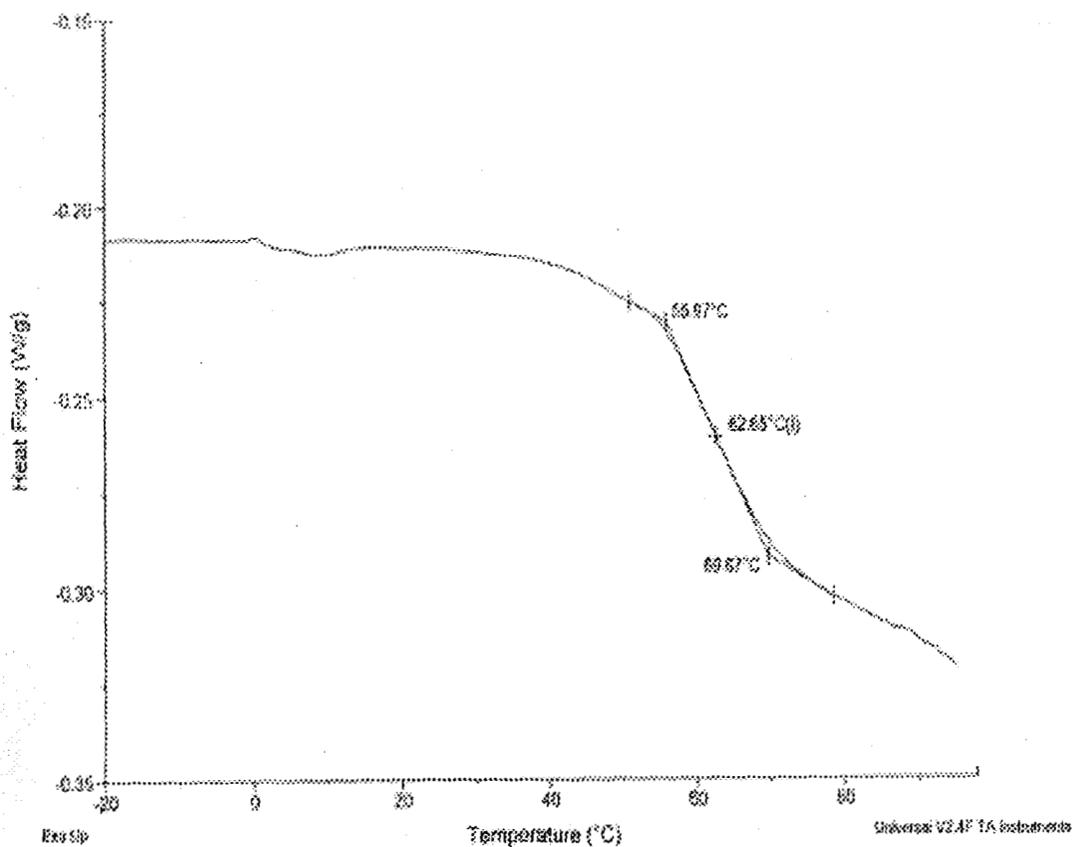


Fig. 3.1.13 Termogramas del PAA sintetizado a pH=5 correspondiente a la formulación R₂₄.

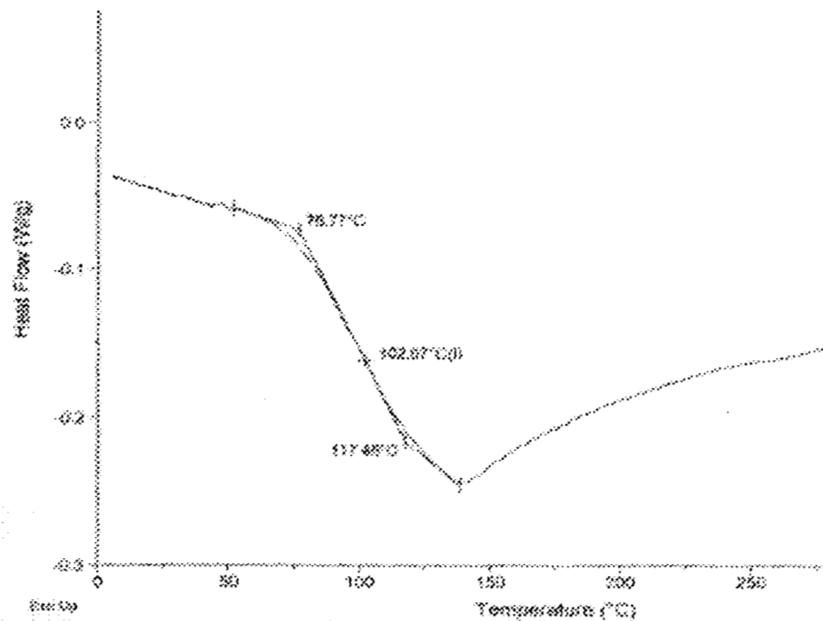


Fig. 3.1.14 Termogramas del PAA sintetizado a pH=10 correspondiente a la formulación R₂₇.

En la tabla 3.1.3 se muestran los valores de T_g obtenidos con flujo total para cada pH de reacción.

Tabla 3.1.3
T_g del PAA de materiales sintetizados a diferentes pH de reacción

| <i>pH de reacción</i> | <i>T_g (°C)</i> |
|-----------------------|---------------------------|
| 5 | 63 |
| 6 | 84 |
| 10 | 103 |

Ahora con la finalidad de saber si hay alguna diferencia en la T_g de un material a cierto pH cuando este valor es de reacción (pH_r) o cuando es un valor impuesto de pH (pH_i), se realizó el siguiente estudio.

Influencia del pH impuesto en polímeros sintetizados a diferentes pH de reacción.

Se toma el PAA sintetizado a pH de reacción de 6 y se le impuso diferentes valores de pH para observar su efecto. En la figura 3.1.15 se muestra el conjunto de termogramas obtenidos para este material y en la tabla 3.1.4, se muestra la Tg obtenida en cada caso.

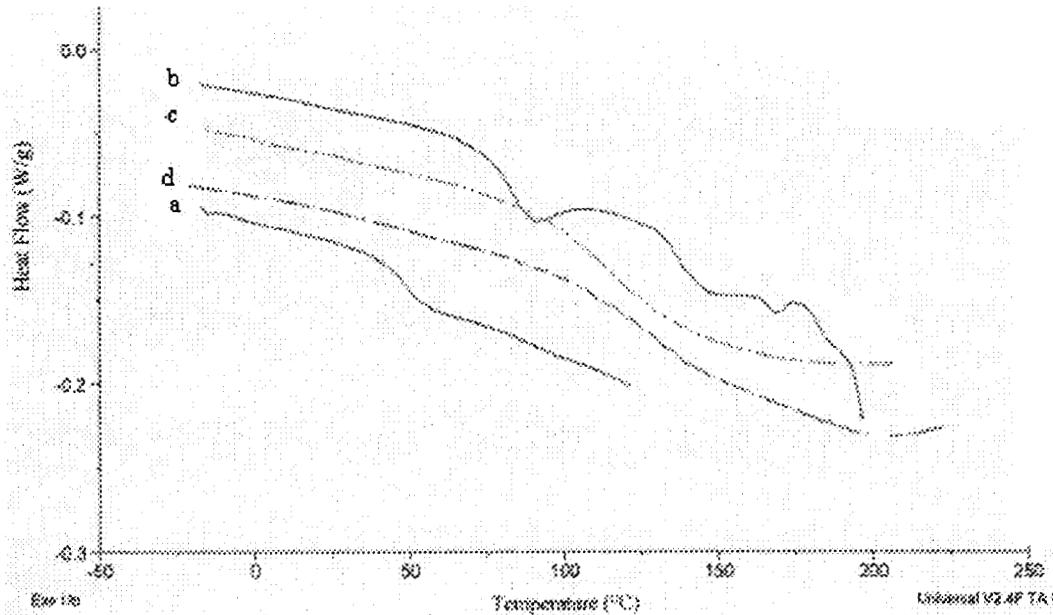


Fig. 3.1.15.- Conjunto de termogramas del PAA sintetizado a pH=6 a diferentes valores de pH impuestos. (a) pHi=3. (b) pHi=6. (c) pHi=8. (d) pHi=11.

Tabla 3.1.4
Tg del PAA sintetizados a pH=6 a diferentes valores de pH impuesto.

| pH impuesto | Tg (°C) |
|-------------|---------|
| 3 | 49 |
| 6 | 81 |
| 8 | 118 |
| 10 | 137 |

En la figura 3.1.16 se muestra otro conjunto de termograma del PAA sintetizado a pH= 10, con peso molecular de 55,200 a diferentes pH impuestos. En la tabla 3.5 se muestran los valores de la Tg obtenidos en cada caso.

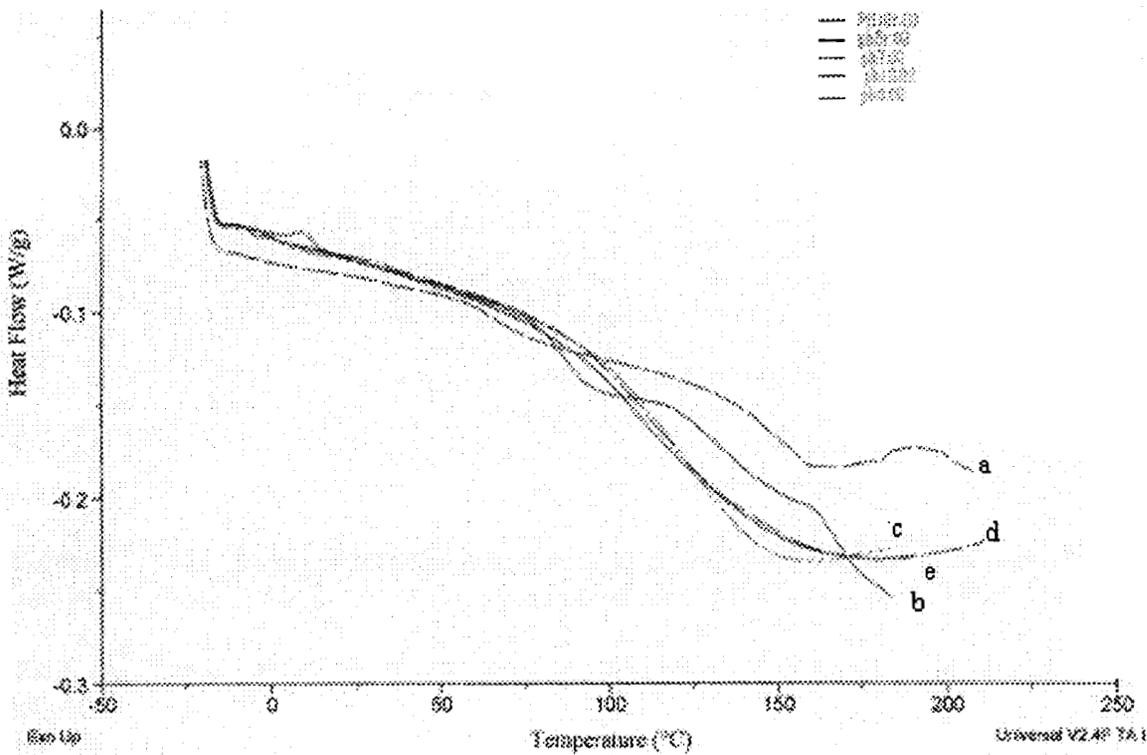


Fig. 3.1.16.- Conjunto de termogramas del PAA sintetizado a pH=10 a diferentes pH impuestos. (a) pHi=3. (b) pHi=6. (c) pHi=7. (d) pHi=10. (e) pHi=12.

Tabla 3.1.5
Tg del PAA sintetizado a pH=10 a diferentes pH impuestos

| pH impuesto | Tg (°C) |
|-------------|---------|
| 3 | 67 |
| 6 | 90 |
| 7 | 120 |
| 10 | 126 |
| 12 | 125 |

En los dos casos se observa un aumento en la Tg conforme aumenta el valor de pH (grado de ionización) del polímero. Lo cual nos lleva a decir que conforme aumenta el contenido de acrilato dentro de la cadena el material es más rígido y, por lo tanto, su Tg se desplaza a valores más altos.

Ahora, si comparamos el valor de la Tg del PAA que fue sintetizado a pH=10 (formulación R₂₇) con el valor de la Tg del polímero sintetizado a pH_r=6 y llevado a pH_i=10 (tabla 3.1.6), no obtenemos el mismo resultado, o en el caso inverso del PAA sintetizado a pH=6 en comparación del PAA sintetizado a pH 10 y llevado a pH_i=6 (tabla 3.7), tampoco se observa el mismo resultado en la Tg.

Tabla 3.1.6
Comparación de valores de Tg a pH de reacción vs pH impuesto

| | |
|---|---|
| Tg del PAA a pH _{reacción} =10 | Tg del PAA a pH _{impuesto} =10, sintetizado a pH _{reacción} =6 |
| 126 °C | 137°C |

Tabla 3.1.7
Comparación de valores de Tg a pH de reacción vs pH impuesto

| | |
|--|--|
| Tg del PAA a pH _{reacción} =6 | Tg del PAA a pH _{impuesto} =6 sintetizado a pH _{reacción} =10 |
| 81 °C | 90°C |

En ambos casos, se observa diferencias en la Tg, cuando el pH es de reacción que cuando es impuesto.

Para continuar con el estudio de la Tg del PAA se procedió a la descomposición del flujo total en sus componentes reversible e irreversible, para ver la contribución de cada una de estos flujos a la componente total observado en el DSC convencional, lo cual, se consigue a través de la modulación de la temperatura.

Valor de la Tg obtenida del flujo reversible a temperatura modulada

La calorimetría diferencial de barrido modulada, fue seleccionada para este estudio debido a que proporciona información acerca del calor total asociado con eventos térmicos, como el DSC convencional, pero además tiene la capacidad de separar entre fenómenos reversibles y fenómenos irreversibles lo cual nos permite hacer un análisis más detallado de los eventos térmicos que se llevan a cabo.

En la figura 3.1.17, se muestra un termograma de MDSC del PAA correspondiente a la formulación R₂₇ (pH de reacción=10), con un pH impuesto=5 graficando flujo total contra temperatura.

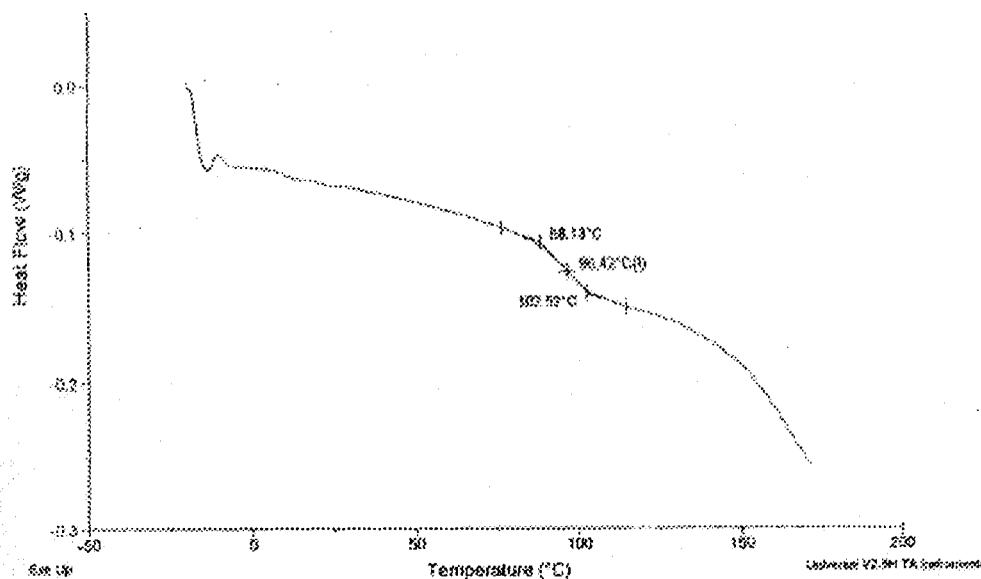


Fig. 3.1.17.- Termograma del PAA con flujo total correspondiente a la formulación R₂₇, con un pH impuesto=5.

En el termograma se observa un comportamiento típico del PAA el cual es interpretado por J.J. Maurer²¹ y colaboradores de la siguiente forma: la primera transición (96°C) la atribuyen a la Tg del PAA lo cual es apoyado por Monjol y Champeter³¹ así como por A. T. Slark³². La segunda endoterma o aparente transición, la cual empieza a aproximadamente en 125°C es interpretado como un proceso ocasionado por una fuerte interacción con el agua o por la formación de grupos anhídridos descritos por Eisenberg²⁴.

Ahora si descomponemos el mismo termograma en flujo reversible e irreversible (fig. 3.1.18) se observa que sólo hay una transición vítrea, la cual se observa en la contribución del calor reversible y la caída que se observa pertenece a un proceso endotérmico no reversible parecido a una Tg. Por otro lado, la Tg obtenida con flujo total es de 96°C y al realizar la separación de flujos y obtener la contribución real del calor en la Tg se obtienen un valor de 101.5 °C, lo cual demuestra que sí existe un efecto de la parte no reversible al flujo total pero sobre todo la importancia de separar los efectos reversibles y no reversibles.

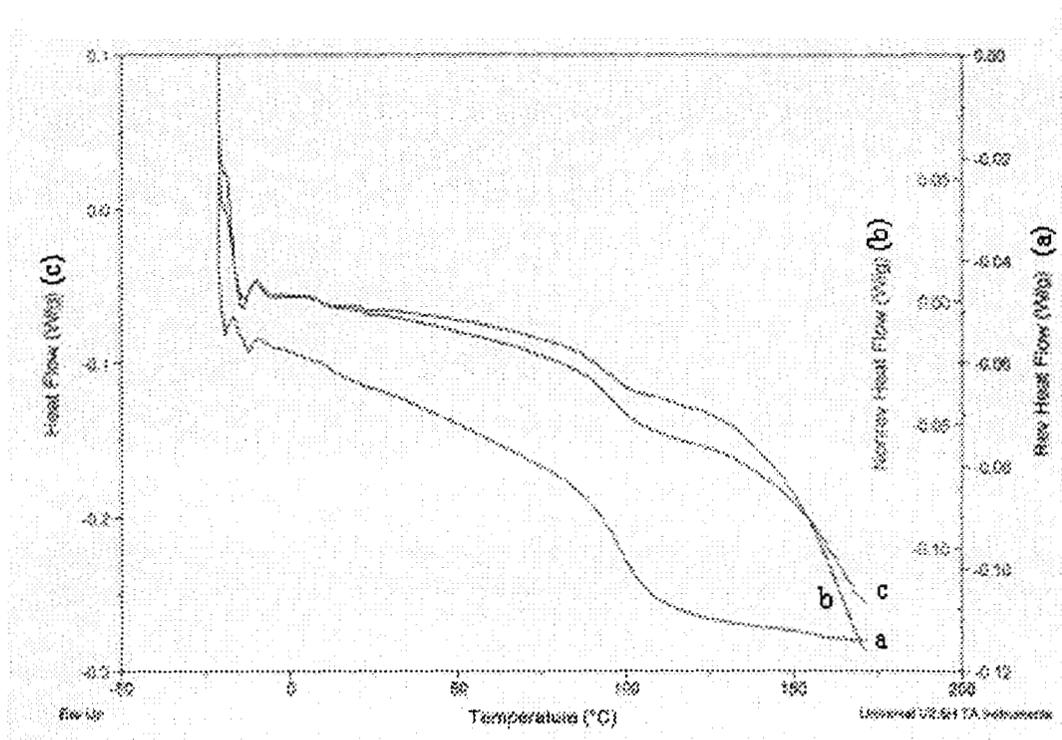


Fig. 3.1.18.- Termograma del PAA correspondiente a la formulación R₂₇, con un pH impuesto=5, en donde se muestra la descomposición del flujo total en reversible e irreversible. (a) flujo de calor reversible (b) flujo de calor no reversible (c) flujo total.

En la figura 3.1.19 se muestra el termograma del flujo total y su correspondiente decomposición en flujo reversible e irreversible del PAA a pH de reacción de 10.

Si analizamos el termograma desde el punto de vista de flujo total, se observa que la Tg para este material es de aproximadamente 125°C. Un valor bajo, si lo comparamos con los datos reportados en el polymer Handbook²⁵ (230°C) o el valor reportado por Eisenberg²⁴ (280°C).

Para analizar el comportamiento observado a pHs básicos, se encontró que existen varios estudios sobre polímeros que contienen iones³³⁻⁴⁰, en los cuales Eisenberg y colaboradores^{33,34} estudian la transición vítrea de polímeros iónicos como una función del contraíón para varios homo y copolímeros.

Eisenberg afirma que si existe una transición vítrea para los materiales o polímeros que contienen iones y que la temperatura a la cual ocurre esta transición se desplaza a valores muy altos en comparación a la Tg de materiales no iónicos, debido a que los primeros deben vencer las barreras de rotación internas y el incremento de fuerzas electrostáticas, las cuales requieren mayor energía para ser vencidas y de tal manera que el material pueda empezar a tener un comportamiento visco-elástico, el cual da lugar a la Tg.

Desde el punto de vista microscópico el sistema ionizado debajo de la Tg tiene un catión asociado con, por lo menos, dos aniones sobre la misma cadena o cadenas vecinas; si se sigue aumentando la temperatura hasta llegar a la temperatura de transición vítrea, el sistema adquiere suficiente energía para remover por lo menos uno de los aniones, dando la posibilidad de que las cadenas fluyan; por lo que correlaciona la Tg con el trabajo necesario para separar el catión del polianion.

Retomando el termograma de la fig. 3.1.19, en la parte del flujo reversible, no observamos la endoterma típica de la transición vítrea, como en el caso del PAA a pH=5; sin embargo, sí se observa una endoterma muy parecida a una transición vítrea en la parte de fenómenos no

reversibles, lo que indica que no podemos atribuir una verdadera Tg al poli(acrilato de sodio) como tal; pero sí a un efecto o un proceso no reversible, endotérmico y cinético, el cual apoyándonos en la discusión de Einsenberg, podemos pensar que se deba a la movilidad de algunos iones dentro de una especie de red formada por la fuerte interacción electrostática entre las cadenas y el resto de los iones.

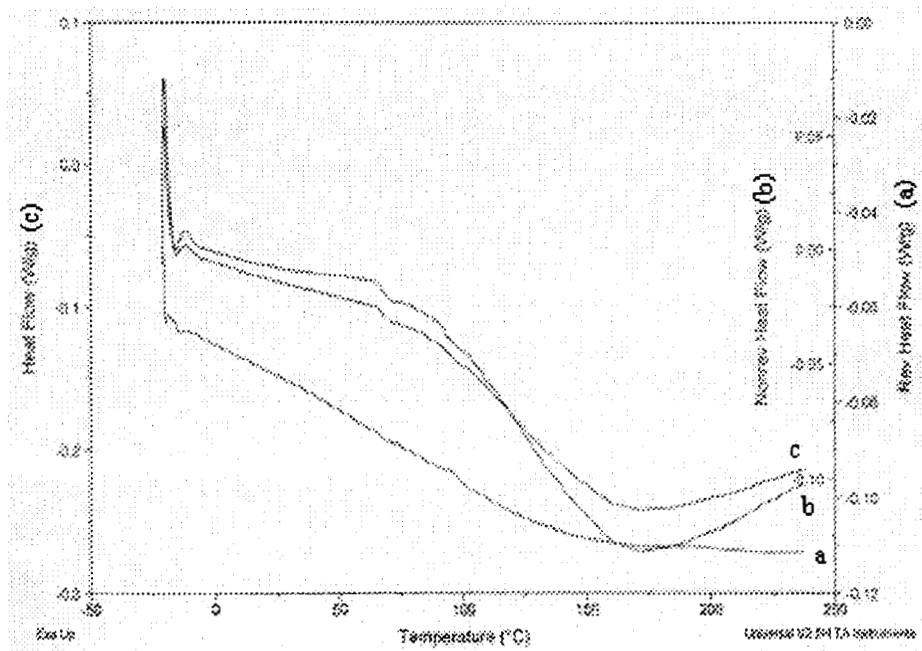


Fig. 3.1.19.- Termograma del PAA sintetizado a pH de reacción=10, el cual corresponde a la formulación R₂₇.

En la fig. 3.1.20 se muestra un conjunto de termogramas PAA, correspondiente a la formulación R₂₇, con flujo reversible a diferentes pH impuestos. Como en los termogramas obtenidos por flujo lineal se observa que conforme se aumenta el pH o la cantidad de grupos acrilato dentro de la cadena, la Tg se desplaza a valores mayores hasta el caso en que el porcentaje de acrilato dentro de la cadena es muy alto o 100%, desaparece la Tg.

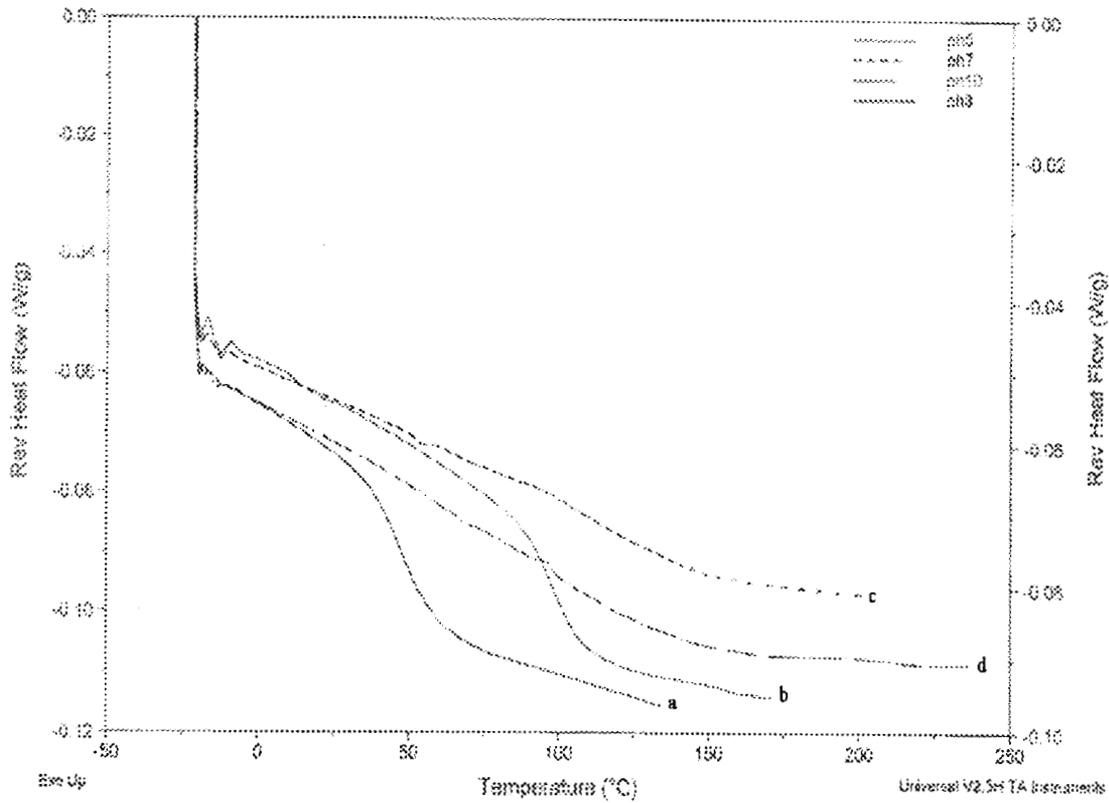


Fig. 3.1.20.- Termograma del PAA correspondiente a la formulación R₂₇, a diferentes pH impuestos. (a) pH_i=3 (b) pH_i=5 (c) pH_i=7 (d) pH_i=10.

En la figura 3.1.21, se muestran otros resultados del PAA correspondiente a la formulación R₂₄ (pH_{síntesis}=5) a diferentes pH impuestos; en los que se muestra el mismo comportamiento que en el caso anterior.

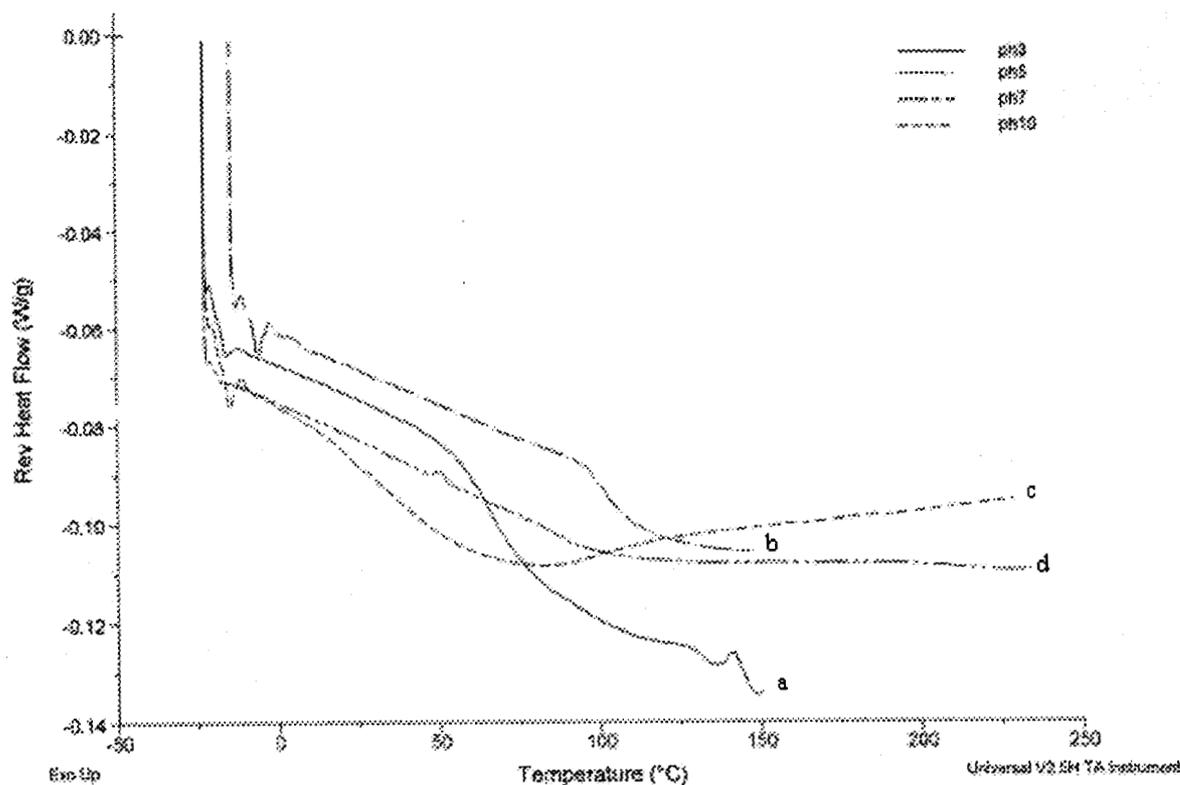


Fig. 3.1.21.- Termograma del PAA correspondiente a la formulación R₂₄ a diferentes pH impuestos. (a) pHi=3 (b) pHi=5 (c) pHi=7 (d) pHi=10.

En la tabla 3.1.8, se muestran los valores de la Tg obtenidos con flujo reversible y se hace una comparación con los valores obtenidos con flujo total a temperatura modulada y con flujo total a calentamiento lineal, para el mismo material (PAA correspondiente a la formulación R₂₇).

Tabla 3.1.8

Valores de Tg del PAA R₂₇ (pH de reacción 10) a diferentes pH impuestos obtenidos en diferentes modos de calentamiento y diferentes flujos de calor.

| pH impuesto | Tg con CM y FR | Tg con CM y FT | Tg con CL y FT |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| | °C | °C | °C |
| 3 | 48 | 42 | 67 |
| 5 | 96 | 96 | 89 |
| 7 | No tiene | 112 | 120 |
| 10 | No tiene | 112 | 126 |

CM: Calentamiento modulado.
 CL: Calentamiento lineal.
 FR: Flujo reversible.
 FT: Flujo total.

Para corroborar que no fuera un efecto de alguna impureza dentro de la polimerización, que estuviera causando algún efecto sobre el PAA cuando el pH del polímero era igual o mayor de 7, se obtuvo la Tg de un estándar de Waters, Polymer Standards Service-Usa, Inc. Sdkc-500 Poly(Acrylic Acid) Kit de peso molecular de 8,500. Las condiciones de análisis fueron las mismas que para las muestras y se obtuvo el mismo resultado. En la figura 3.1.22 se muestra el termograma con flujo total, en donde obtenemos una Tg de 119.46°C

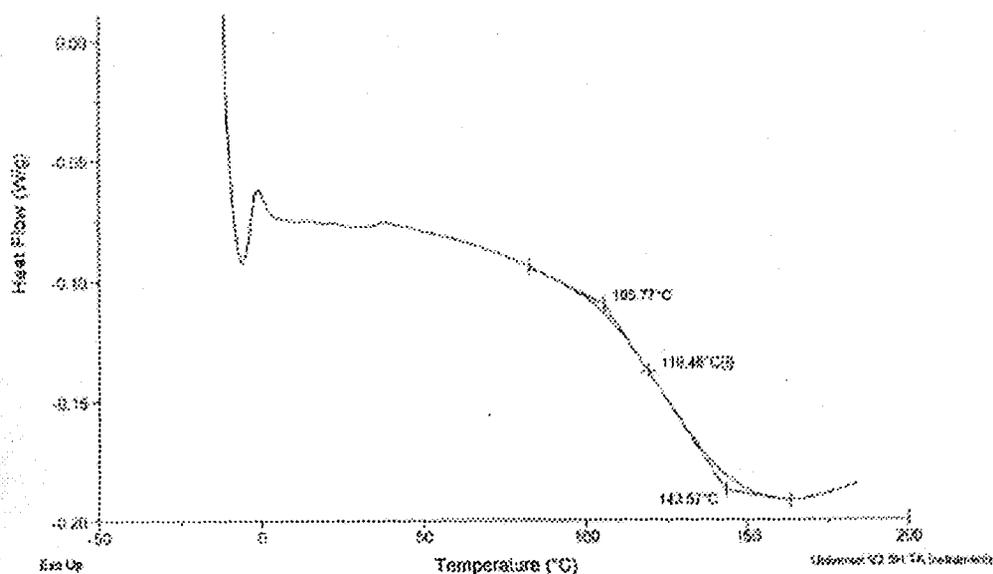


Fig. 3.1.22.- Termograma de un estándar de PAA de pH=8 obtenido con el flujo total.

En la figura 3.1.23 se muestra el flujo total y su descomposición en reversible e irreversible y se muestra el mismo comportamiento de los materiales que se sintetizaron en este trabajo; es decir no se observa alguna transición que corresponda al flujo reversible y, por lo tanto, tampoco hay Tg.

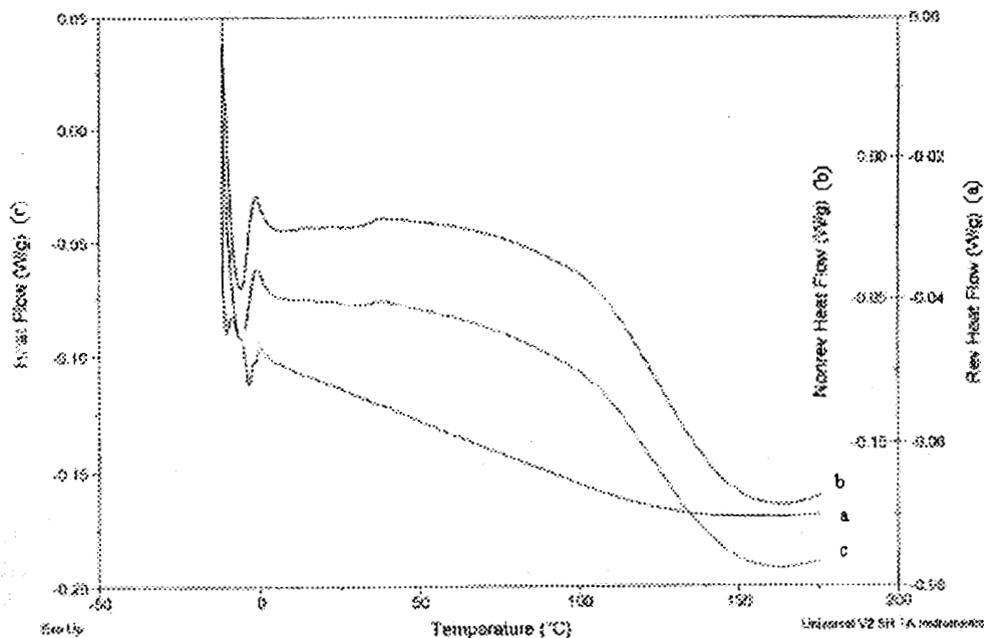


Fig. 3.1.23.- Termograma de un estándar de PAA de pH=8 mostrando el flujo total y su descomposición en flujo reversible e irreversible.

Haciendo una comparación del estándar con muestras del PAA sintetizado a diferentes pH en flujo no reversible, se observa prácticamente el mismo efecto.

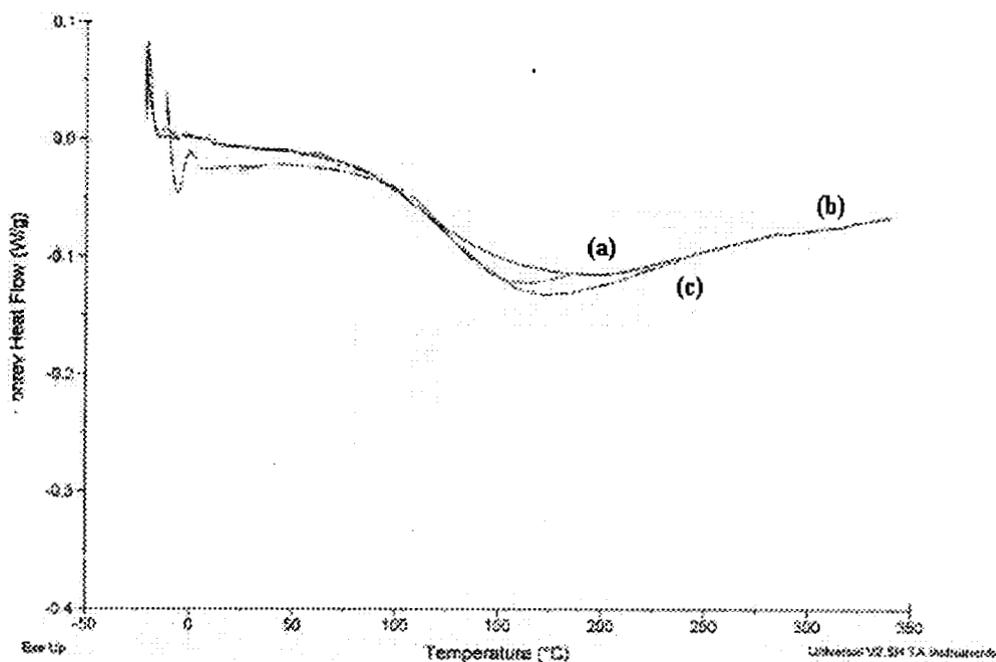


Fig. 3.1.24.- Conjunto de termogramas del estándar de PAA con muestras sintetizadas a diferentes pH, con flujo no reversible (a) Estándar del PAA a pH=8 (b) PAA a pH=8 (c) PAA a pH=10.

Análisis del PAA húmedo por temperatura modulada

Se retomó el estudio del comportamiento del PAA húmedo para estudiarlo a través de la temperatura modulada, para confirmar el pico endotérmico observado a temperatura lineal y ver la contribución de cada uno de los flujos (reversible e irreversible) al flujo total.

Los termogramas de la figura 3.1.2.5 y 3.1.2.6 fueron obtenidos a las condiciones anteriormente descritas para los experimentos a temperatura modulada; en un intervalo de temperatura ambiente (25°C) a 300°C.

En el termograma de la figura 3.1.2.5 la muestra fue encapsulada y sellada. El comportamiento observado en este caso en flujo total, corresponde a un pico angosto muy parecido a una fusión, sin embargo al mostrar el flujo reversible e irreversible, se muestra un comportamiento raro. Se pensó en que tal comportamiento podría deberse a un efecto del agua en estado gaseoso atrapada dentro de la muestra, por lo que en el siguiente termograma (fig. 3.1.2.6) se le hicieron unas pequeñas perforaciones a la parte superior de la cápsula de tal forma que permitiera el desalajo del agua evaporada.

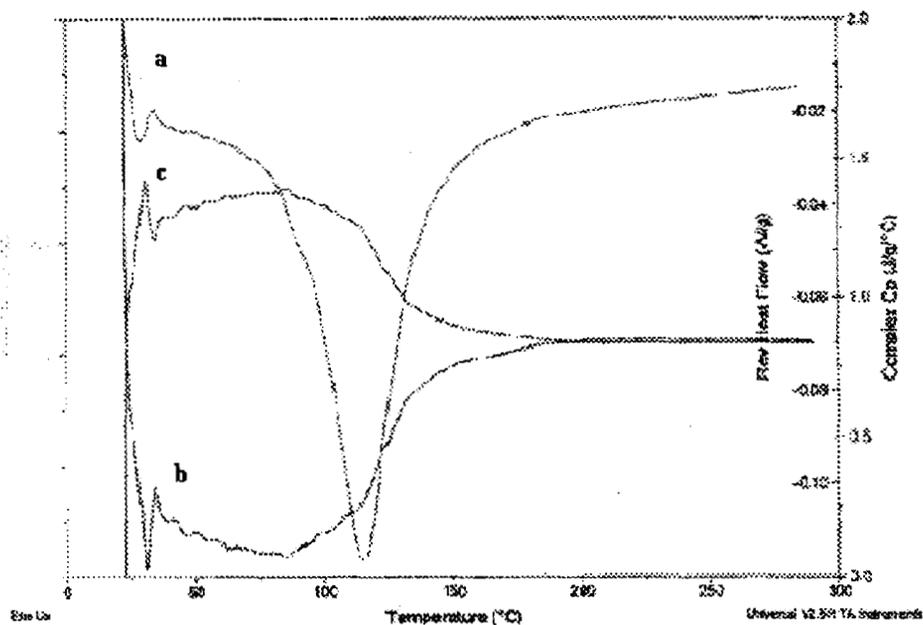


Fig. 3.1.2.5.- Termograma del PAA a pH=10, sin proceso de secado, encapsulada y sellada. (a) Flujo Total. (b) Flujo Reversible (c) Cp.

En el termograma de la figura 3.1.2.6, el comportamiento que corresponde al flujo total muestra una endoterma que ahora es más ancha que en el caso anterior. Por otro lado en la parte reversible se observa una línea horizontal, lo que nos indica la ausencia de fenómenos que contribuyan a este proceso como es el caso de la T_g ; con lo cual se corrobora la ausencia de la transición del PAA a pH básicos. En la parte que corresponde al flujo no reversible, se observa una endoterma muy ancha, la cual corresponde a un típico proceso de evaporación de agua.

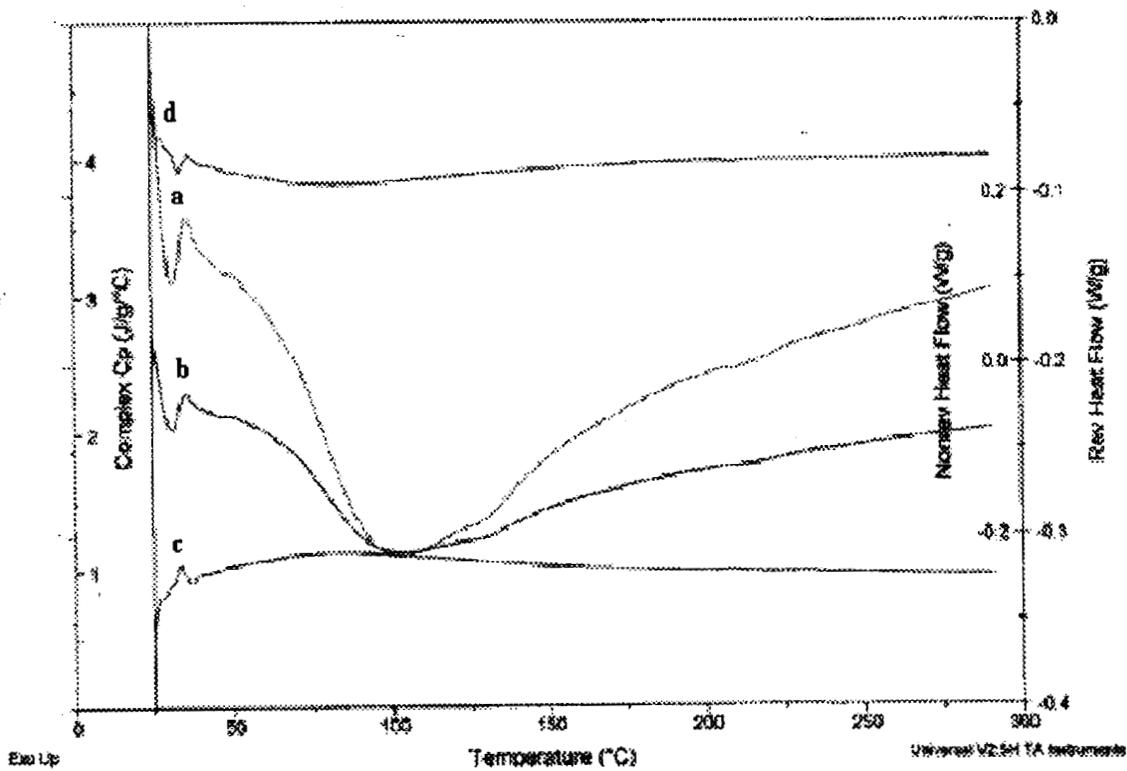


Fig. 3.1.2.6.- Termograma del PAA a pH=10, sin proceso de secado, encapsulada con perforaciones. (a) Flujo Total. (b) Flujo no-reversible. (c) Flujo reversible (d) Cp.

Con esto se corrobora que el pico endotérmico que se observa pertenece a una evaporación del agua y que, dependiendo de las características de encapsulamiento de las muestras, cambia la forma de la transición que se observa.

Influencia de la sal en la Tg

Otro parámetro que se consideró que era importante, o que podría influir en la Tg del PAA y en general en el comportamiento térmico del PAA, fue la presencia de NaCl dentro de los materiales; ya que la sal (NaCl) es un subproducto formado al momento de ajustar el pH por reacción de neutralización.

Para realizar este estudio se tomó 1 g del PAA sintetizado a pH 5 (formulación R₂₄) y sin previa diálisis, se disolvió en tres soluciones a diferentes concentraciones de sal y los resultados obtenidos se muestran a continuación en la figura 3.1.27.

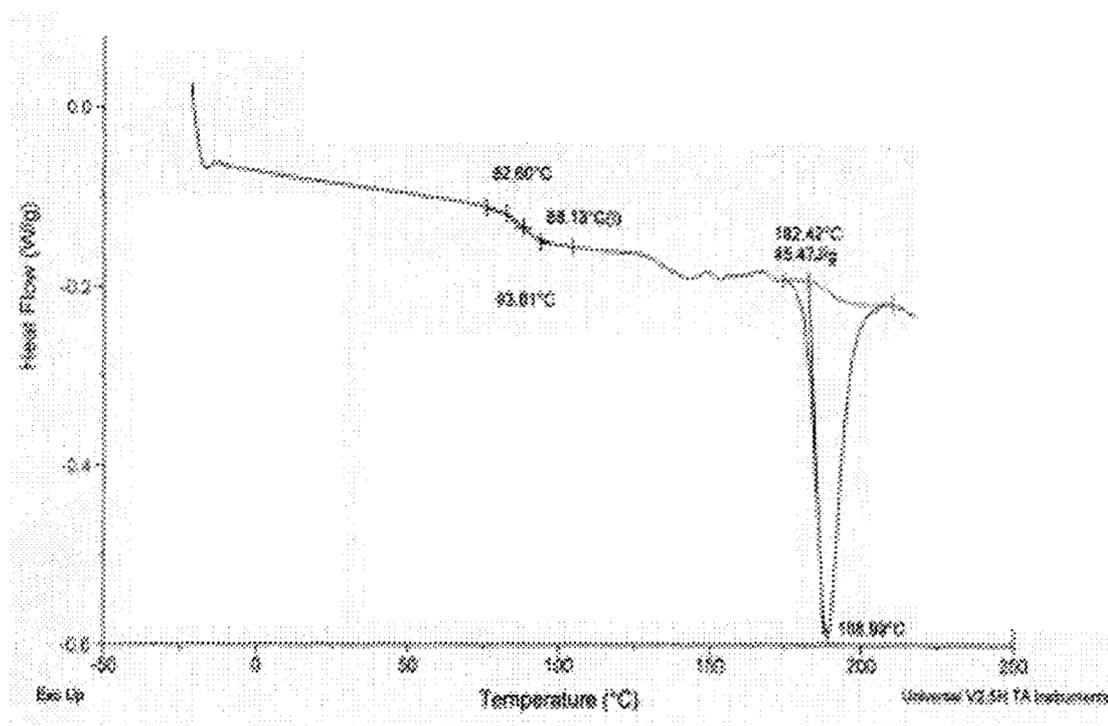


Fig. 3.1.2.7.- Termograma del PAA correspondiente a la formulación R₂₄. (pH de reacción=5) disuelto en una solución salina de NaCl a una concentración de 1×10^{-3} g/ml. Expresada en flujo total.

En el termograma (fig. 3.1.27), se observa una transición vítrea a 88.12°C. Sin embargo también se observa una fusión a 188°C, lo cual nos lleva a pensar que la presencia del NaCl indujo algún tipo de arreglo dentro del polimero, ya que este comportamiento no se había presentado en el material original. En la fig. 3.1.28, se muestra el termograma descomponiendo el flujo total, en donde se observa la contribución de cada uno de los flujos reversibles e irreversibles y, efectivamente, se comprueba que el pico endotérmico pertenece a una fusión.

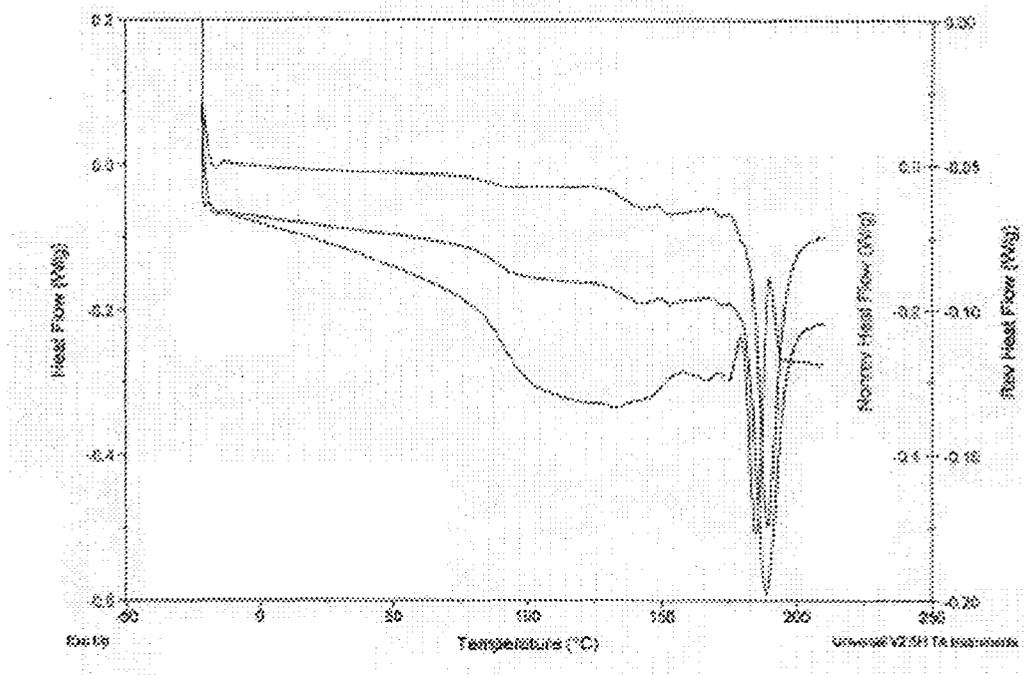


Fig. 3.1.28.- Descomposición del termograma en flujo reversible y no reversible del PAA correspondiente a la formulación R₂₄. (pH de reacción=5) disuelto en una solución salina de NaCl a una concentración de 1×10^{-3} g/ml.

Para continuar sobre este estudio, en la figura 3.1.29, se muestra el conjunto de termogramas del PAA sintetizado a pH=5, correspondiente a la formulación R₂₄, disuelto en soluciones salinas de NaCl a diferentes concentraciones de sal, obtenidos por flujo total. En dos de los tres casos se observan transiciones que podríamos atribuir a una transición vítrea. Posteriormente se descompone el flujo total y se observan las contribuciones de cada uno de los flujos reversibles e irreversibles. En las cuales se observa un efecto muy parecido al

obtenido cuando se va aumentando el pH en los polímeros: conforme va aumentando la cantidad de NaCl, los valores de Tg se desplazan a valores mas altos, hasta llegar a un punto en que la Tg desaparece, como en el caso de la Tg a diferentes valores de pH.

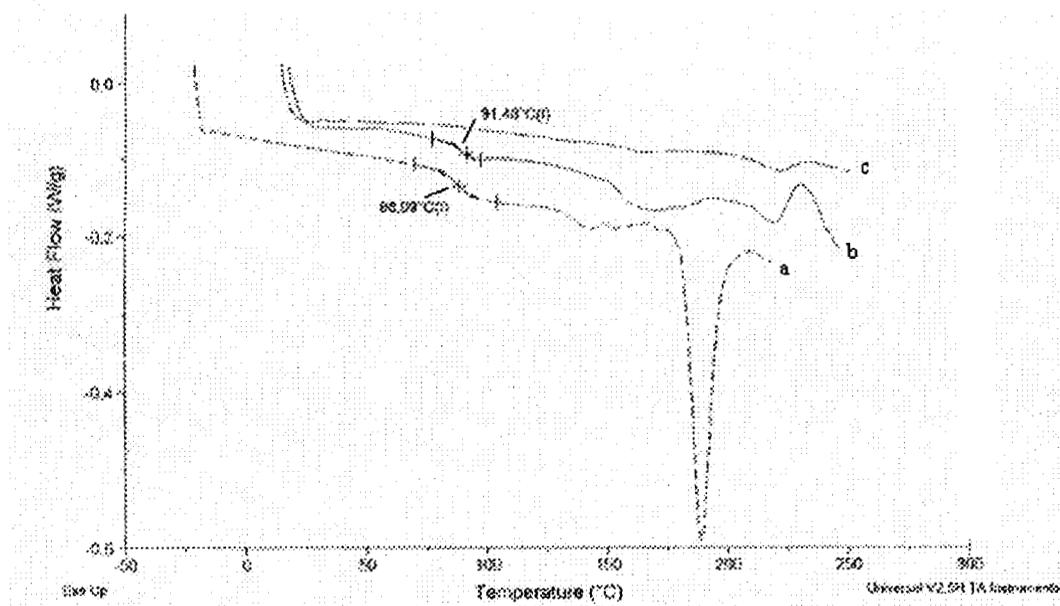


Fig. 3.1.29.- Termograma del PAA expresado en flujo total correspondiente a la formulación R₂₄. (pH de reacción=5) disuelto a diferentes concentraciones salinas. (a) 1x10⁻³g/ml. (b) 1x10⁻²g/ml. (c) 5x10⁻²g/ml

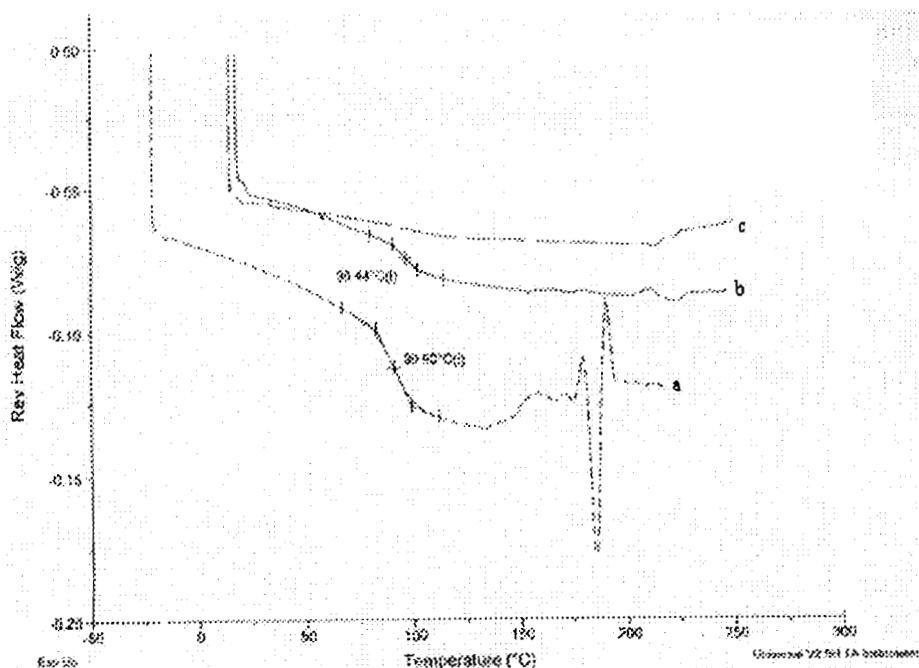


Fig. 3.1.30.- Termograma del PAA, expresado en flujo reversible correspondiente a la formulación R₂₄. (pH de reacción=5) disuelto en una solución salina de NaCl. (a) 1x10⁻³g/ml. (b) 1x10⁻²g/ml. (c) 5x10⁻²g/ml

En la gráfica 3.1.31 y 3.1.32 se muestra el conjunto de termogramas de la muestra R₂₃ a dos concentraciones diferentes de NaCl, obtenidos por flujo reversible, observando la misma tendencia, salvo que en este caso no hubo un punto de fusión que pudiera indicarnos algún arreglo cristalino del material.

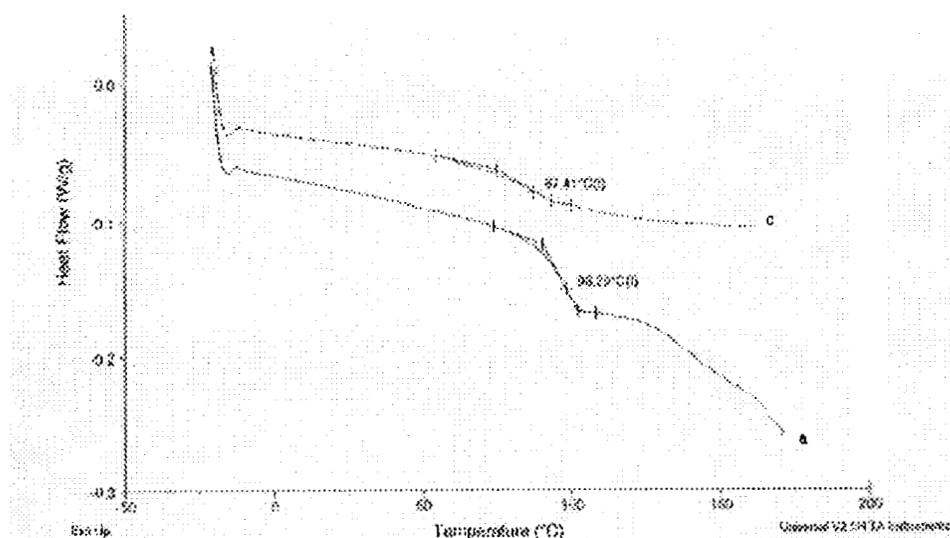


Fig. 3.1.31.- Conjunto de Termogramas del PAA, expresada en flujo total, correspondiente a la formulación R₂₃. (pH de reacción=3). Obtenidos del flujo total. Disuelto en solución salina de NaCl a diferentes concentraciones (a) 1x10⁻²g/ml (c) 1x10⁻³g/ml

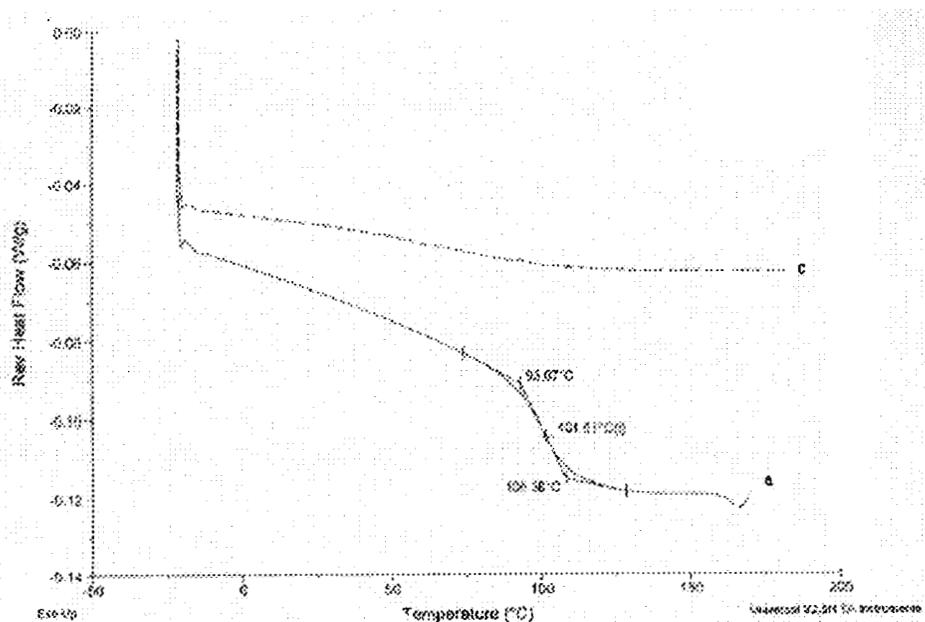


Fig. 3.1.32.- Conjunto de termograma del PAA, expresado en flujo de calor reversible correspondiente a la formulación R₂₃. (pH de reacción=3), disuelto en una solución salina de NaCl a diferentes concentraciones (a) 1x10⁻²g/ml (c) 1x10⁻³g/ml

3.2.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico aplicado a los polímeros, proporciona información muy valiosa sobre el comportamiento térmico de los materiales.

Los monómeros y polímeros que contienen grupos COOH, como es el caso del poli(ácido acrílico) han sido sujetos de un marcado interés respecto a su comportamiento térmico, ya que se ha encontrado que presentan una buena resistencia química y estabilidad térmica, lo cual genera un amplia gama de aplicaciones^{1,2}.

EL objetivo del presente estudio es determinar la estabilidad térmica de los polímeros obtenidos a diferentes pH de reacción, grado de neutralización y la presencia de sales a diferentes concentraciones de NaCl.

3.2.1.- GENERALIDADES

La termogravimetría (TG) es una técnica en la cual, el cambio en la masa de la muestra, es registrada, como una función de la temperatura o del tiempo. En general podemos decir que existen dos modalidades de la termogravimetría⁴:

- a).- Termogravimetría estática o isotérmica; en la cual la masa de la muestra es registrada como una función del tiempo a temperatura constante.
- b).- Termogravimetría dinámica; en la cual la muestra es calentada en un ambiente en el cual la temperatura está cambiando de una manera predeterminada, preferentemente a una velocidad lineal.

De aquí en adelante, se llamará a la termogravimetría dinámica, solamente como termogravimetría y a la curva de cambio de masa contra temperatura se llamará curva termogravimétrica o termograma.

Como cualquier técnica instrumental, en la termogravimetría hay un gran número de factores que afectan la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados experimentales. La termogravimetría probablemente tiene un gran número de variables debido a la naturaleza dinámica del cambio en la temperatura sobre la muestra. Básicamente los factores que pueden influenciar la curva de cambio de masa de una muestra son:

I).- Factores instrumentales:

- a).- Velocidad de calentamiento
- b).- Registro o velocidad de la carta.
- c).- Atmosfera del equipo.
- d).- Geometría del contenedor de la muestra.
- f).- Composición del contenedor de la muestra.

II).- Características de las muestra.

- a).- Cantidad de la muestra.
- b).- Solubilidad de los gases envolventes en la muestra.
- c).- Tamaño de partícula.
- d).- Calor de reacción.
- e).- Empacamiento de la muestra.
- f).- Naturaleza de la muestra.
- g).- Conductividad térmica.

Desafortunadamente, estudios definitivos en algunos de los aspectos anteriormente mencionados son pocos y por otro lado, la mayoría de ellos han sido limitados a solamente

un tipo de termobalanza o sistema de registro y las correlaciones no pueden ser fácilmente hechas con otro tipo de instrumentos³⁻⁵.

Actualmente se han desarrollado equipos que tratan de disminuir los factores instrumentales de tal manera que los resultados obtenidos sean lo mejor reproducibles. Los factores que son variables y difíciles de reproducir son el tamaño de partícula de la muestra, el empacamiento, la solubilidad de los gases envolventes en la muestra, las corrientes convectivas en el equipo y los efectos electrostáticos.

La naturaleza química de la descomposición térmica química de los polímeros varía ampliamente de un material a otro. Desde el punto de vista de identificación hay tres tipos de productos de degradación térmica. En primera, puede hacerse un análisis detallado de las sustancias de dimensión molecular de monómero o menos. En segundo, sustancias que son frecuentemente producidas, las cuales son volátiles a la temperatura de degradación, pero involátiles a temperaturas ordinarias. Estas sustancias son comúnmente fragmentos de cadena de polímero, las cuales son más grandes que el monómero. Aunque son frecuentemente referidos como dímeros, trímeros, etc., su estructura química precisa, usualmente no se determina. Finalmente, los residuos no volátiles los cuales frecuentemente permanecen insolubles, aunque un conocimiento del mecanismo de la reacción de degradación combinada con datos espectrales puede frecuentemente dar alguna información acerca de su estructura. La cantidad relativa de estas tres clases de productos puede variar con la temperatura de degradación.

3.2.2.- METODOLOGÍA

En esta sección se describe el procedimiento seguido para obtener los termogramas de TGA del poli(ácido acrílico). Las mediciones se realizaron en un equipo de análisis termogravimétrico, modelo 910, marca Dupont, como el que se muestra en la figura 3.2.1. Para el análisis se pesaron entre 10 y 15 mg del polímero. Todas las muestras fueron

3.1.2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Termogramas del TGA del poli(ácido acrílico) de las muestras obtenidas a diferentes pH de reacción.

Durante el análisis termogravimétrico ocurren cambios estructurales cuando el poli(ácido acrílico) es sometido a altas temperaturas⁶. En la figura 3.2.2, se muestra el termograma del ácido poli acrílico obtenido a pH de reacción de 3, al ser calentado de 25°C a 700°C.

En el termograma se puede observar cuatro etapas principales de pérdida de masa^{1,2,7}:

La primera de ellas está entre 25-150°C. La pérdida de peso en esta etapa es muy pequeña, aproximadamente del 1.0%, la cual está relacionada con la pérdida de agua que no fue eliminada durante el proceso de secado, además de la correspondiente a la formación de grupos anhídridos, cuya formación empieza de forma significativa arriba de 130°C⁸.

La segunda etapa que está entre 150-280°C, es acompañada de una fuerte pérdida de peso de aproximadamente 28.26%. La reacción principal corresponde a la formación de grupos anhídridos. Esta reacción se lleva a cabo vía intramolecular entre los grupos COOH presentes en la cadena. Hay varios tipos de anhídridos que se pueden formar en el caso del poli(ácido acrílico)⁸: el anhídrido succínico, representativo de un anillo de 5 miembros; el anhídrido 2,4-dimetilglutárico representativo de un anillo de 6 miembros y un anhídrido isobutárico, típico de una estructura abierta. Por otro lado se presenta una reducción casi total del contenido de ácido acrílico y empieza la formación de compuestos insaturados, por una pérdida de hidrógeno en el esqueleto principal del polímero.

En la tercera etapa aproximadamente en el intervalo de 275-390°C ya no hay producción de grupos anhídridos, y el análisis en espectroscopía de masas de los productos volátiles del poli(ácido acrílico), muestran que en este intervalo de temperatura el dióxido de carbono es

uno de los principales componentes, además de la formación de compuestos insaturados. La pérdida en esta etapa es de 18.5%.

La última etapa, la cual se presenta arriba de 350°C, corresponde a la formación de compuestos insaturados que a esta temperatura ya es muy grande, pero por otro lado, empieza un fuerte rompimiento de las cadenas del polímero y el dióxido de carbono continúa desprendiéndose, con una pérdida de peso de 29%, comparable a la segunda etapa de descomposición. Finalmente, aproximadamente a 600°C, el peso permanece constante.

Aunque el producto final de descomposición no fue analizado, se observó una cantidad considerable de carbón, en el residuo de la charola. El rompimiento de cadenas es factible, cuando la descomposición térmica del material es llevada a cabo en atmósferas no oxidantes, y algunas veces aun en aire⁶.

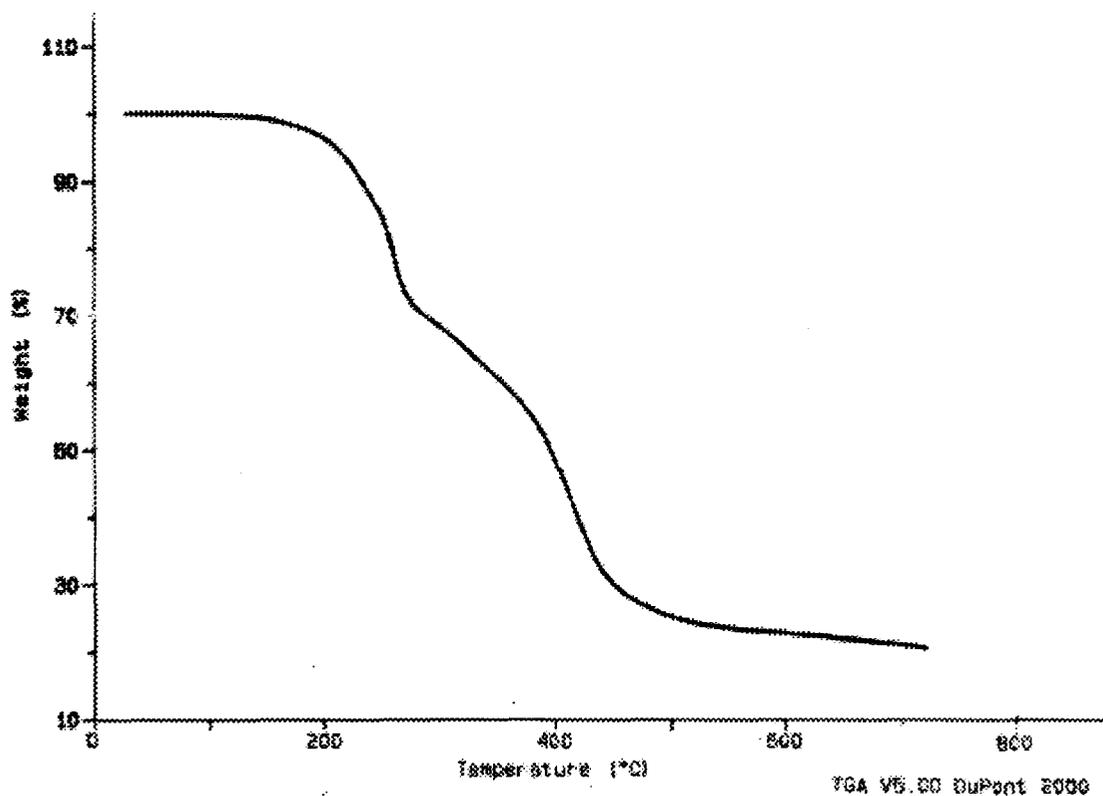


Fig 3.2.2.- TGA del PAA sintetizado a pH 3, correspondiente a la formulación R₂₃.

En la figura 3.2.3, se muestra el termograma del mismo PAA obtenido a pH de reacción de 10, es decir ya en la forma de su correspondiente sal (poli(acrilato de sodio)). En este caso se observa un cambio drástico en el comportamiento térmico del material respecto al obtenido en medio ácido.

En el termograma se pueden apreciar básicamente los siguientes procesos: el primer paso, de 100°C a 420°C, está relacionado directamente con la extracción de agua⁹⁻¹¹, cuya velocidad máxima es alcanzada en el intervalo de 100°C a 300°C.

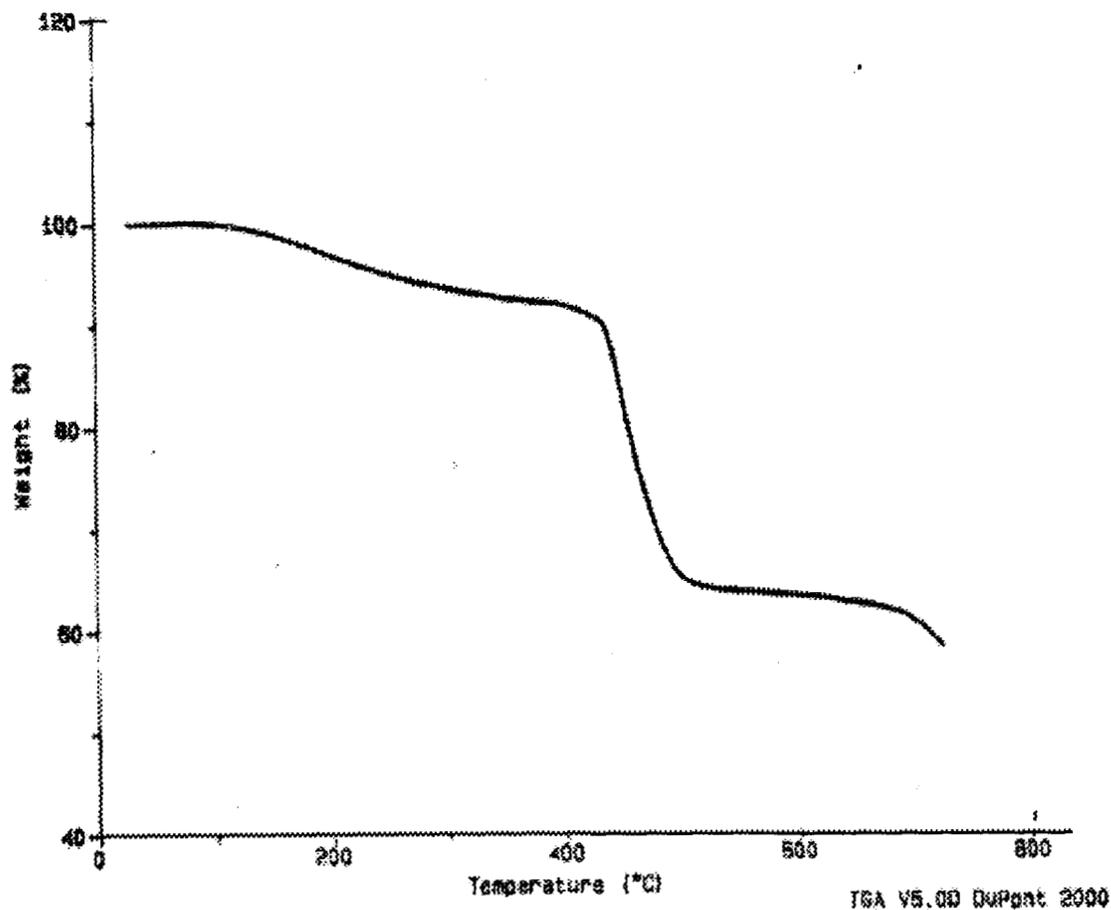


Fig 3.2.3- TGA del PAA sintetizado a pH 10, con peso molecular de 55,200.

En la segunda etapa, cuyo intervalo de temperatura comprende de 420-515°C corresponde a la reacción de descomposición del poli acrilato, la cual ocurre con una fuerte pérdida de peso de aproximadamente 26.7%¹².

Influencia del pH en la descomposición del PAA

En el siguiente estudio se verá el efecto de la estabilidad térmica de los materiales en función del pH, cuando este valor es de reacción (pHr) o cuando es un valor impuesto de pH (pHi). Se tomó el PAA sintetizado a pH de reacción de 6 y se le impuso diferentes valores de pH para observar su efecto.

En la figura 3.2.4, se muestra un conjunto de termogramas del poli(ácido acrílico) sintetizado a pH=6, a diferentes grados de neutralización.

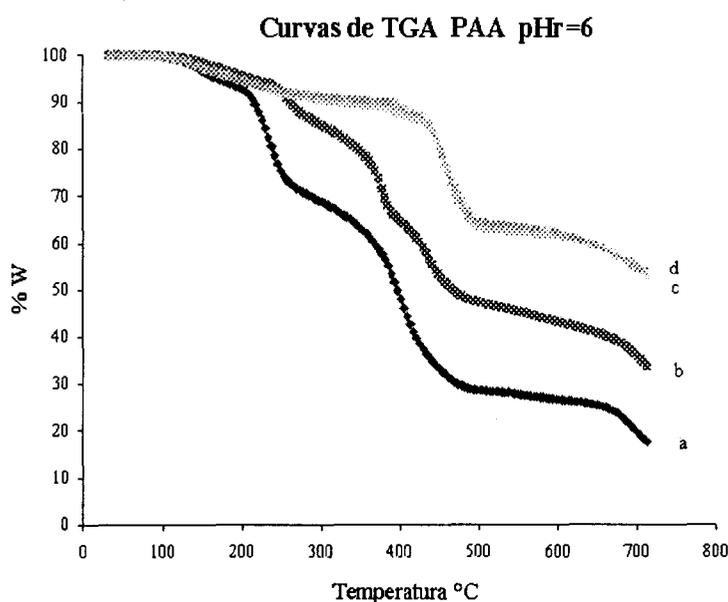


Fig. 3.2.4. - Curvas de los termogramas del PAA, sintetizado a pH=6 a diferentes pH impuestos. (a) pHi=3 (b) pHi=5 (c) pHi=7 (d) pHi=12.

En los termogramas se observa que conforme va aumentando el grado de neutralización y, por consecuencia, el porcentaje de acrilato presente en la cadena, empieza a haber modificación del comportamiento térmico. El termograma del poli(ácido acrílico) obtenido a

pH=3 presenta las etapas típicas de la descomposición del poli(ácido acrílico), las cuales fueron descritas anteriormente. Sin embargo en el termograma a valor de pH=5 se observan las transiciones menos marcadas y desplazadas a temperaturas más altas; debido a que tenemos un copolímero ácido acrílico-acrilato de sodio a este valor de pH, mostrando, por lo tanto, un comportamiento conjugado de las dos especies. Sin embargo, al llegar a medios básicos (pH=7 y pH=12) prácticamente, ya no hay diferencia apreciable respecto al comportamiento térmico del material, presentando el comportamiento de descomposición típico de la sal del PAA, ya anteriormente descrito.

En los termogramas de la figura 3.2.5 se muestra otro conjunto de curvas del poli(ácido acrílico) sintetizado a un valor de pH=10, con un peso molecular de 55,200 a diferentes grados de neutralización, en la cual se observa la misma tendencia.

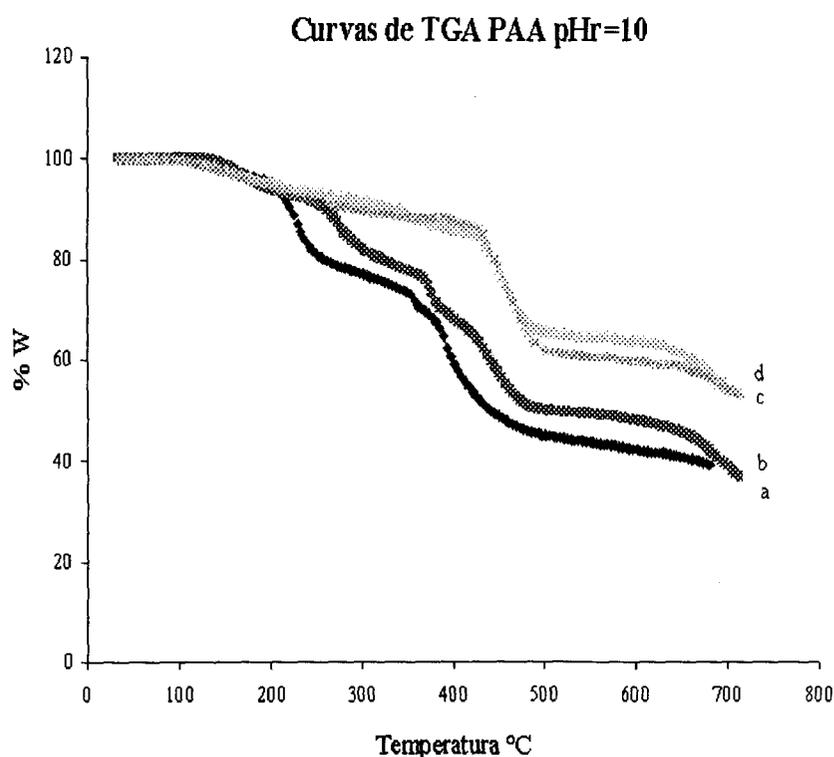


Fig. 3.2.5.- Termogramas del poli(ácido acrílico), sintetizado a pH=10 a diferentes pH impuestos. (a) pHi=3 (b) pHi=5 (c) pHi=7 (d) pH=12.

Influencia del pH de reacción en la descomposición del PAA

En la figura 3.2.6, se observan un conjunto de termogramas del poli(ácido acrílico), en donde cada uno de los materiales se obtuvo a diferentes pH de reacción y se llevaron a un mismo pH impuesto de 3.

En los cuatro casos se muestran las etapas típicas de descomposición del poli(ácido acrílico) (anteriormente descritas en las págs. 103 y 105) y los intervalos de descomposición prácticamente son los mismos. Sin embargo, hay diferencias muy marcadas respecto al porcentaje de pérdida de masa, en cada uno de los materiales. Esto se debe a que, dentro de cada uno de los materiales, existe una cantidad diferente de NaCl, la cual fue formada, primero, para el ajuste de pH de reacción y segundo, por el ajuste del pH impuesto.

La sal de NaCl es un material que en el intervalo de temperatura analizado, no sufre descomposición y solo se calienta, modificando, por lo tanto, únicamente el porcentaje de pérdida en peso y no el comportamiento de la descomposición.

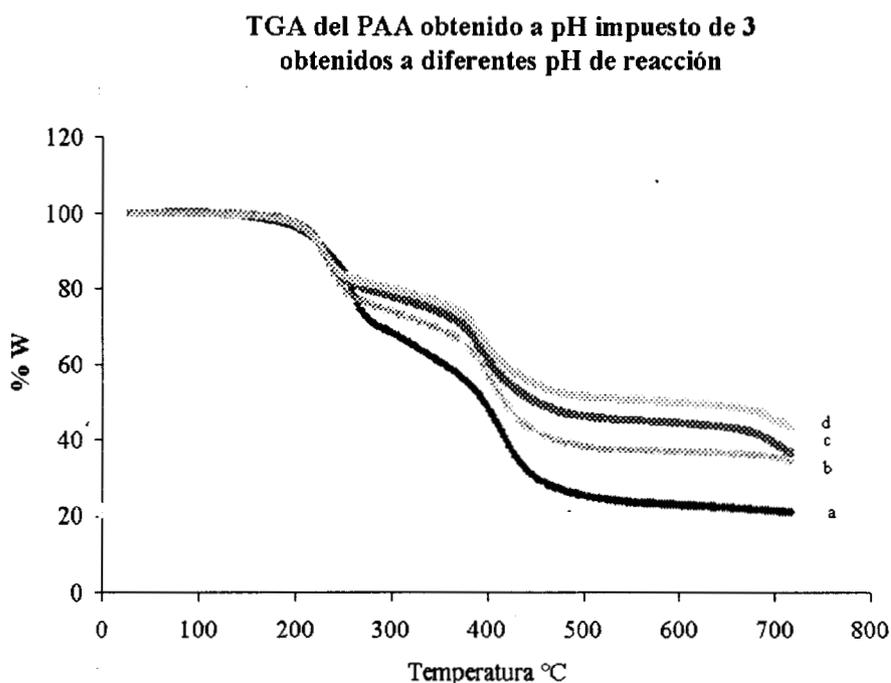


Fig 3.2.6.- Termogramas del PAA a valores de $pH_i = 3$, de materiales sintetizados a diferentes valores de pH.
(a) $pH_r = 3$ (b) $pH_r = 5$ (c) $pH_r = 6$ (d) $pH_r = 10$.

Sin embargo en el caso de los polímeros ajustados a valores de pH básicos (fig. 3.2.7) no se observa diferencia, ni en las etapas de descomposición, ni en el porcentaje de pérdida de masa, aún cuando los materiales, están sintetizados a diferentes valores de pH.

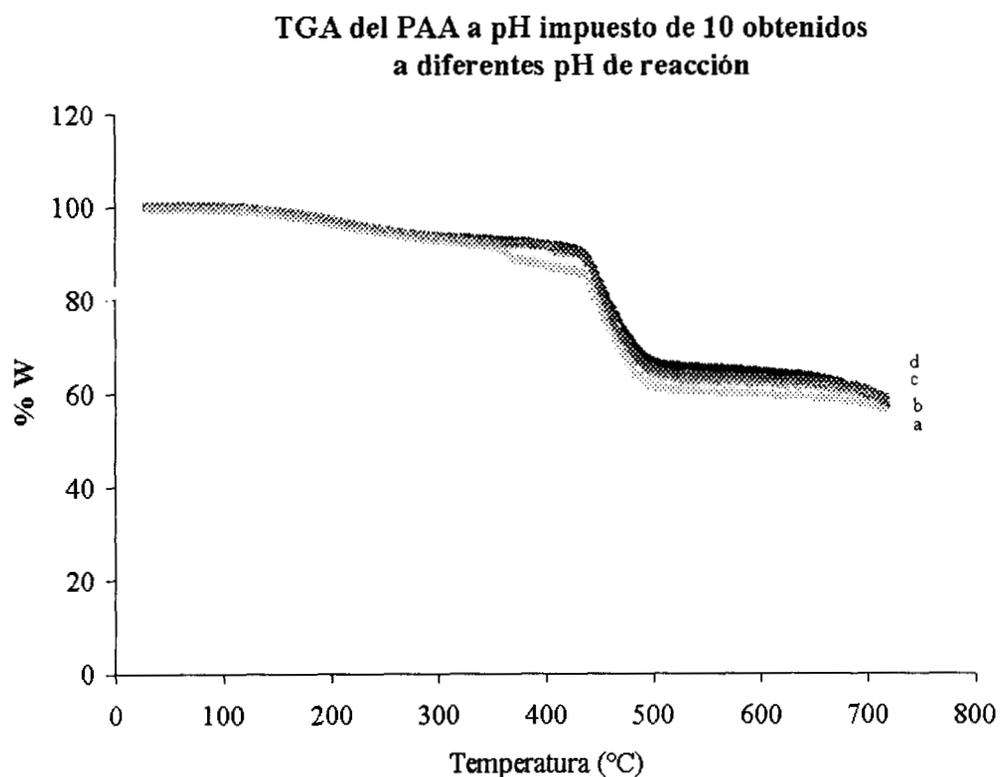


Fig 3.2.7.- Termogramas del PAA a valores de $pH_i = 3$ de materiales sintetizados a diferentes valores de pH. (a) $pH_r = 3$ (b) $pH_r = 5$ (c) $pH_r = 6$ (d) $pH_r = 10$.

Este comportamiento nos indica que la cantidad de NaCl formada por el ajuste de pH de reacción y por el ajuste al pH impuesto es prácticamente la misma.

Influencia de la concentración de sal en la descomposición del PAA

Con la finalidad de corroborar la hipótesis anterior, respecto a las diferencias encontradas en el comportamiento térmico de los materiales a diferentes pH de reacción, se procedió a ver

la influencia de la concentración de NaCl en el comportamiento térmico de un PAA sintetizado a pH de 3.

Para realizar este estudio se tomó 1g de PAA sin previa diálisis y se disolvió en tres soluciones a diferentes concentraciones de sal y los resultados obtenidos se muestran a continuación en la figura 3.2.8.

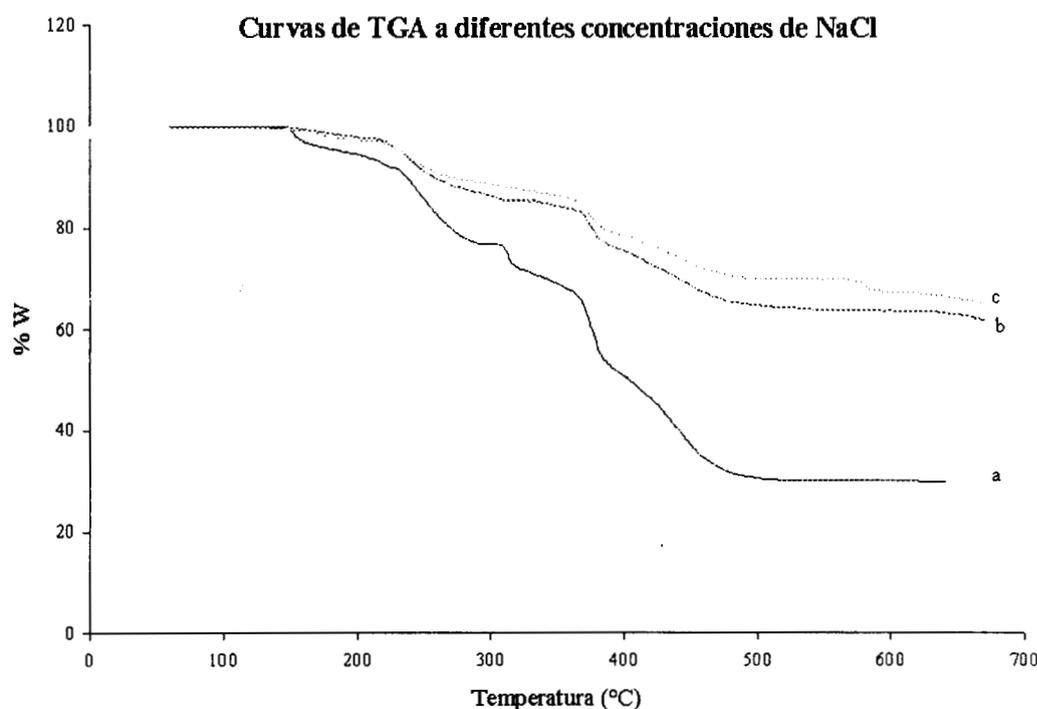


Fig 3.2.8.- Termogramas del PAA a pH= 3 a diferentes concentraciones de sal. (a) 1×10^{-3} g/ml (b) 1×10^{-2} g/ml (c) 5×10^{-2} g/ml.

En el termograma de la fig. 3.2.8 se observa que, conforme va aumentando la concentración del NaCl, las etapas de descomposición, al igual que en los otros termogramas (fig. 3.3.5 y 3.3.6) son prácticamente las mismas, en el mismo intervalo de temperatura, y sólo se observan diferencias significativas en el porcentaje de pérdida de masa ocasionada por las diferentes concentraciones de NaCl en el material. Por otro lado también se observa la disminución en la sensibilidad conforme aumenta la cantidad de sal presente en la muestra.

3.3.- MORFOLOGÍA

En la presente sección se muestran los resultados sobre la morfología de los materiales obtenidos a diferentes pH de reacción y del PAA sintetizado a pH=5 (formulación R₂₄) después de ser disueltos en soluciones a diferentes concentraciones de NaCl, con la finalidad de observar el efecto salino en la morfología. El estudio se realizó a través de técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X a ángulo ancho (WAXD).

3.3.1.- GENERALIDADES

Dentro de las técnicas más utilizadas para observar y determinar la morfología de los polímeros está la microscopía óptica ya sea con luz transmitida o reflejada; la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, y métodos de difracción y dispersión, especialmente la difracción de rayos-X. En este caso, nos enfocaremos a la microscopía electrónica de barrido y a la difracción de rayos-X.

Microscopía electrónica de barrido

El desarrollo de la microscopía electrónica a través de la historia es paralelo al progreso de la tecnología y la ciencia en general. Un microscopio electrónico de uso común, trabaja con voltajes de aceleración de 3-400kV. La iluminación es proporcionada por un cañón de electrones que consisten de un cátodo de emisión termo-iónica de W (ó LaB₆) o por un cañón de emisión de campo con el que se obtiene un haz con alta coherencia. Una vez emitido el haz de electrones, pasa a través de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas y proyectoras). De esta manera, un microscopio electrónico consta, además de los sistemas ópticos y de vacío, de un complejo sistema electrónico con el que se controla el cañón de electrones, las lentes electromagnéticas y el sistema de vacío.

Los microscopios electrónicos actuales son controlados mediante el acoplamiento de equipo de cómputo.

En la microscopía electrónica de barrido, la formación de la imagen resulta del registro de un haz de electrones a través de la superficie de una muestra opaca, a la que previamente se le ha adherido, por evaporación, una capa fina conductora. Los electrones secundarios, los dispersados hacia atrás o los fotones emitidos cuando el haz golpea la muestra, se recogen para formar una señal con la que se modula la intensidad del haz de electrones de un tubo de televisión que barre la pantalla sincronizada con el haz del microscopio. Dado que este último haz conserva su tamaño pequeño a lo largo de grandes distancias comparadas con la anchura de la muestra, las imágenes resultantes presentan una gran profundidad de campo dando la impresión de relieve. La resolución de esta técnica está por lo general limitada a 100 \AA .

Difracción de rayos-X

Los rayos-X se producen cuando una partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es rápidamente desacelerada. La radiación se produce a partir de un tubo de rayos catódicos, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. Los electrones son enviados hacia el ánodo y chocan a gran velocidad. No todos los electrones se desaceleran de igual forma, de algún modo, unos son detenidos en un solo impacto y ceden su energía al instante, otros se desvían de la trayectoria y pierden su energía cinética fraccionadamente. Los electrones que son detenidos por un solo impacto producen fotones de máxima energía por ejemplo rayos-X de longitud de onda mínima.

Para entender el fenómeno, es necesario considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones dispuestos en varias capas. Si uno de los electrones bombardea el átomo y tiene suficiente energía cinética, puede desplazar un electrón de la capa K, dejando al átomo en un estado de excitación de gran energía, inmediatamente uno de los electrones

de la siguiente capa (L o M) cubre la vacante que tiene la capa K, con lo que se emite energía en el proceso y el átomo vuelve a su estado normal de energía.

La difracción de los rayos-X a partir de los planos de un cristal depende de la longitud de onda de los rayos-X y del espacio regular de los planos del cristal. Aunque la difracción de los rayos-X es usada normalmente en el análisis cualitativo para la identificación de fases cristalinas y determinación de estructura, también puede ser utilizada en el análisis cuantitativo.

La obtención de los difractogramas se realiza siguiendo el principio de la ley de Bragg y se debe a la dispersión de un haz monocromático de rayos-X. Dicha dispersión ocurre en el ángulo de Bragg 2θ que es característico de cada estructura cristalina. Un colector de rayos-X recibe la información detectando las diferentes intensidades de éstos, la información pasa a través de un sistema de computo, donde es analizada para que finalmente se imprima el difractograma mostrando las intensidades y ángulos característicos de las diferentes estructuras cristalinas que conforman la muestra de estudio.

3.3.2.- METODOLOGÍA

Microscopía electrónica de barrido

Las muestras para ser observadas por microscopía electrónica de barrido se prepararon tomando una película delgada de cada uno de los materiales perfectamente secos a 70°C en un horno de vacío a 50 mmHg por 40 hrs.; es importante que las películas estén bien secas. para que no se fracturen cuando sobre ellas incida el haz de electrones. Las muestras así preparadas fueron recubiertas con carbón y oro, con la finalidad de hacerlas conductoras.

Se trabajó con un equipo ZEISS modelo DSM 940 A, a un voltaje de aceleración de 3-6 kV, en el modo de electrones secundarios a una distancia de trabajo de 16mm a diferentes ampliaciones.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X, se obtuvieron en un Difractómetro Siemens D-500, con una λ de cobre y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente con las muestras en polvo, perfectamente molidas.

3.3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PAA sintetizado a diferentes pH de reacción

En las figuras 3.3.1 a 3.3.4 se pueden apreciar las micrografías del PAA obtenidas a diferentes pH de reacción. Como puede observarse, existen diferencias morfológicas muy marcadas entre los materiales. Por un lado, las micrografías del PAA sintetizadas a pH ácido (fig. 3.3.1) muestran una superficie muy homogénea, casi lisa; pero conforme se va aumentando el pH, al cual fue sintetizado el material, se observa la formación de especies de gránulos en su superficie, debido tal vez a la presencia de NaCl formado por la reacción de neutralización durante el ajuste de pH.

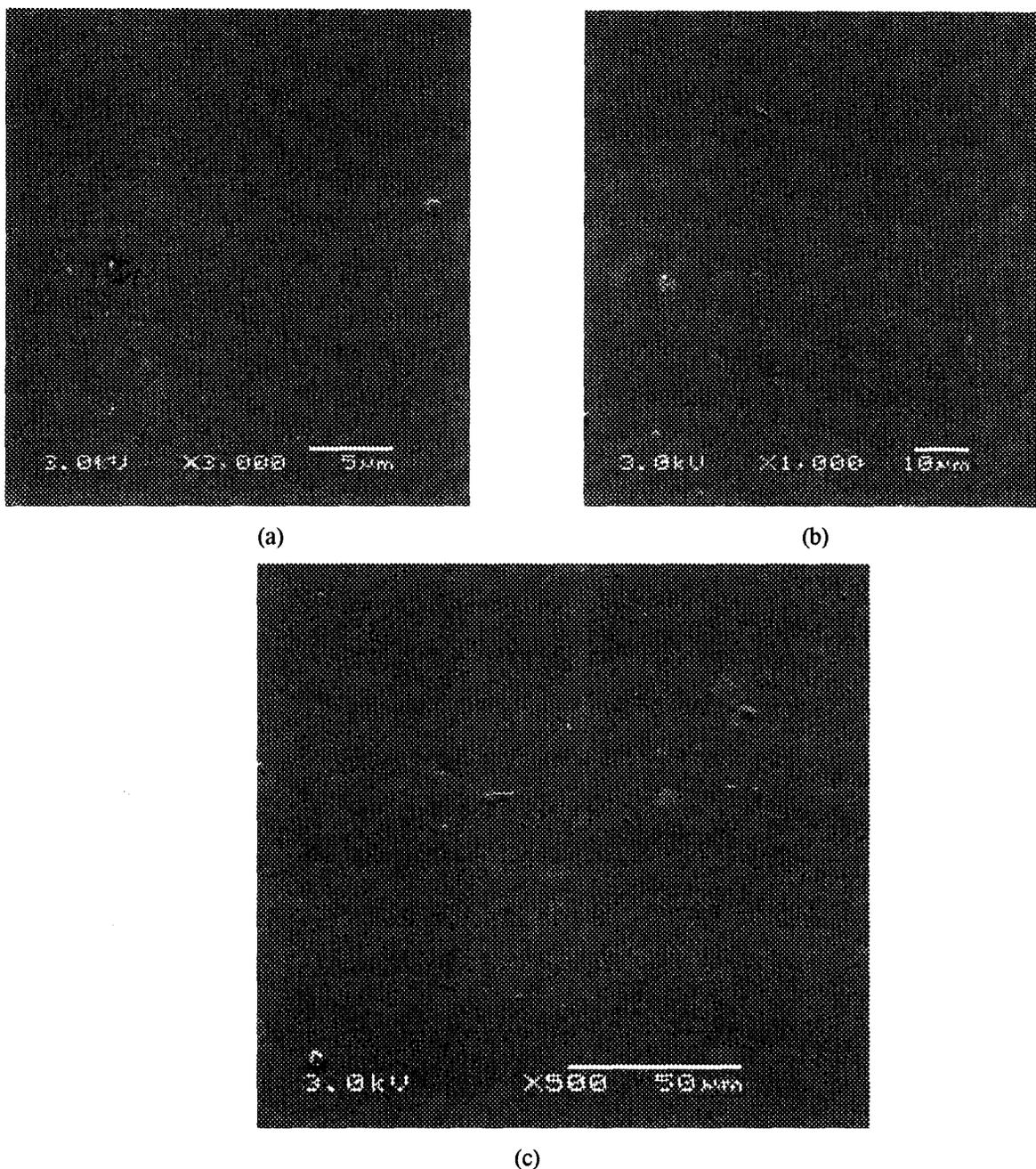


Fig 3.3.1.- Micrografías del PAA sintetizado a pH=3, con un voltaje de 3 kV a diferentes ampliaciones. (a) 3000x (b) 1000x (c) 500x.

La manifestación máxima de esta morfología granular se observa en el PAA sintetizado a PH=10 (fig. 3.3.4). En donde se observan los pequeños cristales de NaCl mezclados con el polímero.

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 DIVISIÓN DE QUÍMICA
 LABORATORIO DE QUÍMICA DE POLÍMEROS

Estas diferencias observadas representan uno más de los factores que influyen en las diferencias de comportamiento térmico del PAA, ya que es por demás sabido que la morfología o estructura del material afecta no sólo las propiedades térmicas, como se ha visto, si no reológicas, mecánicas, etc.

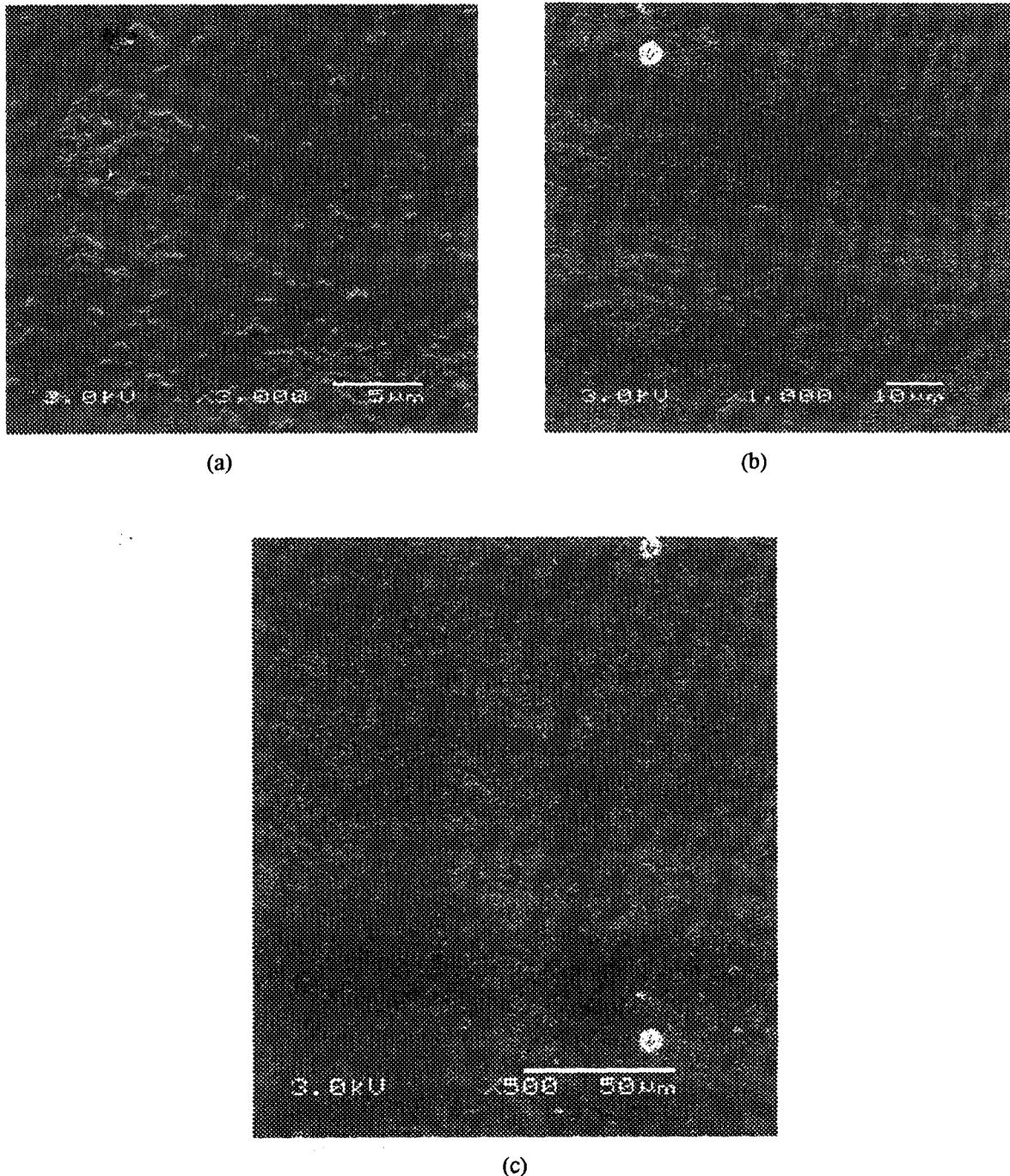
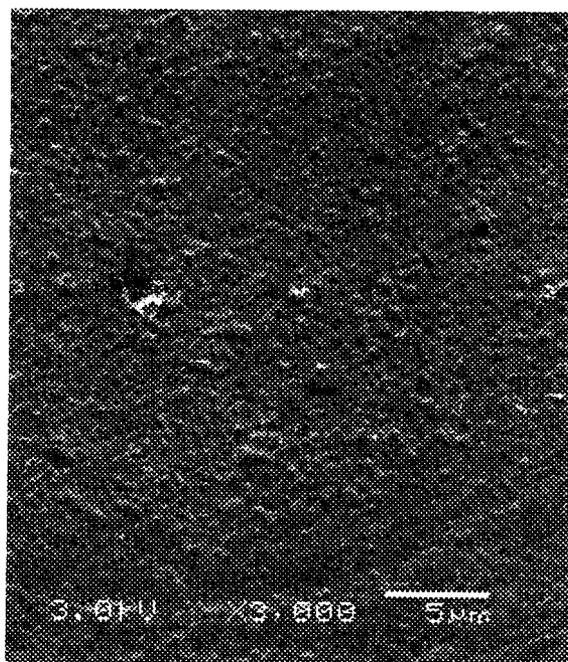
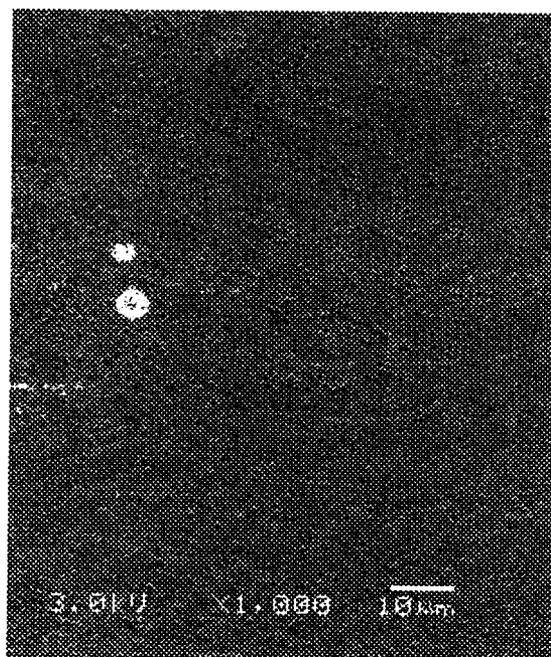


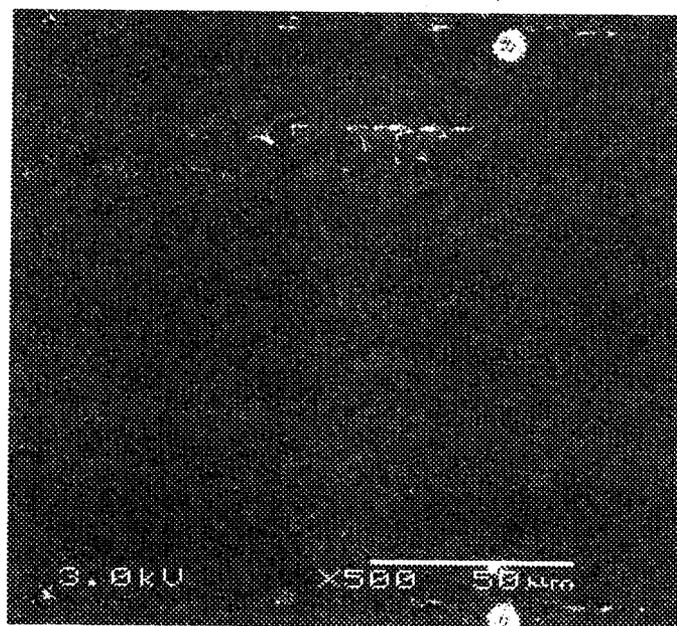
Fig 3.3.2.- Micrografías del PAA sintetizado a pH=5, con un voltaje de 3 kV a diferentes ampliaciones. (a) 3000x (b) 1000x (c) 500x.



(a)

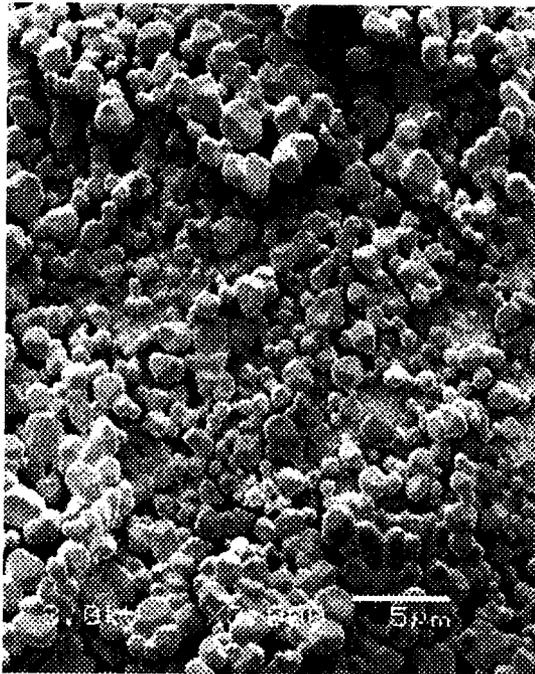


(b)

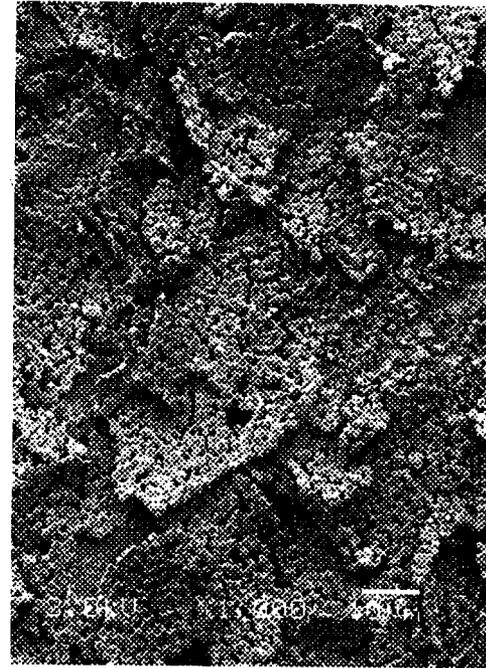


(c)

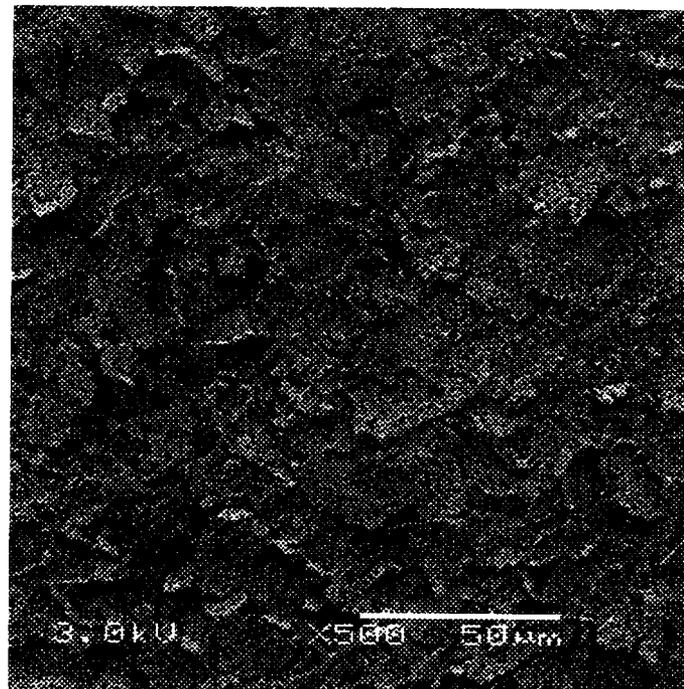
Fig 3.3.3.- Micrografías del PAA sintetizado a pH=6, con un voltaje de 3 kV a diferentes ampliaciones. (a) 3000x (b) 1000x (c) 500x.



(a)



(b)



(c)

Fig 3.3.4.- Micrografías del PAA sintetizado a pH=10, con un voltaje de 3 kV a diferentes ampliaciones. (a) 3000x (b) 1000x (c) 500x.

Cabe mencionar que en cada una de las muestras se hizo un barrido general de la película, encontrándose muy homogénea en la morfología que presentan.

PAA sintetizado a pH=5 a diferentes concentraciones de NaCl

Debido al comportamiento térmico que se ha observado por la presencia del NaCl dentro de las muestras del PAA. Es interesante observar como afecta su presencia en la morfología de los materiales estudiados. En la micrografía de la figura 3.3.5 se observa la morfología del PAA sintetizado a pH de reacción=5 (correspondiente a la formulación R₂₄) en la cual se observa una superficie amorfa sin ningún arreglo o estructura definida. Sin embargo en la fig. 3.3.6 se muestra el mismo polímero, pero después de haber sido disuelto en una solución 1×10^{-3} g/ml de NaCl y posteriormente sometido a un proceso de secado a 70°C por 40 hrs. a un vacío de 500 mmHg. En la micrografía se observa un arreglo ortorrómbico, el cual es típico de los arreglos cristalinos que presenta el PAA, cuyo tamaño es de aproximadamente $803 \mu \times 892 \mu$.

Dentro del material se presentan otros cristales más pequeños, como los que se observan en la figura 3.3.7 y 3.3.8. Cabe mencionar que esta presencia de cristales, no es constante en todo el material; sin embargo, el punto de fusión encontrado en el estudio de DSC se relaciona con la presencia de estas estructuras cristalinas (fig. 3.1.2.7, pág. 91).



Fig. 3.3.5.- Micrografía del PAA sintetizado a pH=5. Obtenida con un voltaje de 5kV a una amplificación de 100x.

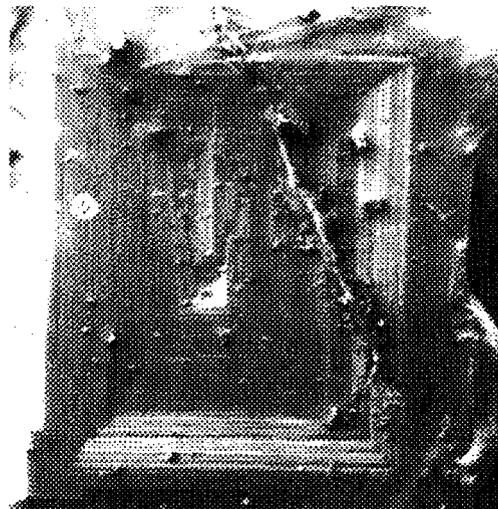


Fig. 3.3.6.- Micrografía del PAA sintetizado a pH=5, disuelto en una solución salina de NaCl a 3kV y una amplificación de 22x.



Fig. 3.3.7- Micrografía del PAA sintetizado a pH=5. Obtenida con un voltaje de 5kV a una amplificación de 100x.



Fig. 3.3.8- Micrografía del PAA sintetizado a pH=5, disuelto en una solución salina de NaCl a 3kV y una amplificación de 22x.

Sabiendo de antemano que el NaCl tiene un arreglo cúbico se hace una comparación entre la micrografía de cristales de la sal (fig. 3.3.9) y los cristales observados en la fig. 3.3.6 a los

mismos aumentos. Por lo que se corrobora que no es un cristal de NaCl, aun cuando la sal indudablemente indujo este tipo de arreglo, como se observó en la muestra inicial (fig. 3.3.5).

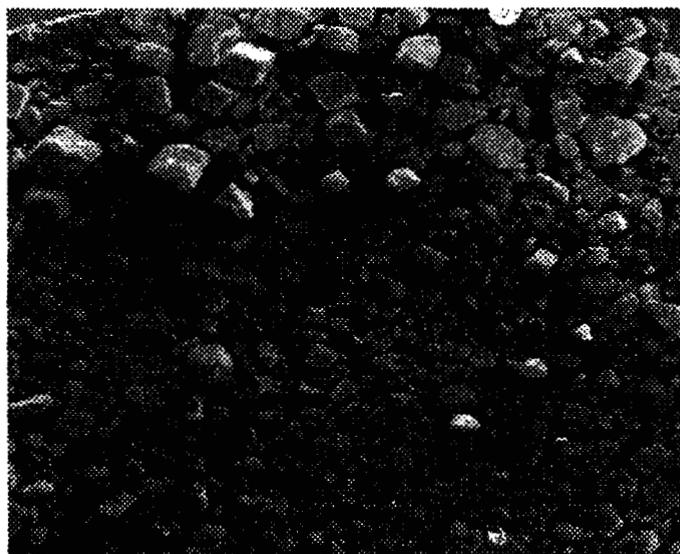


Fig.3.3.9.- Cristales de NaCl, a un voltaje de 20 V y una ampliación de 22x.

Sin embargo, conforme se aumenta el contenido de la sal (NaCl) en la muestra, se observa cómo la estructura cristalina se va perdiendo, como se observa en la figura 3.3.10 que corresponde a la muestra sintetizada a pH=5 disuelta en una solución a una concentración mayor de NaCl igual a 1×10^{-2} g/ml.

Por último en la figura 3.3.11 prácticamente ya desaparece todo arreglo cristalino que corresponde al polímero que fue en la solución con mayor concentración de NaCl 5×10^{-2} g/ml.

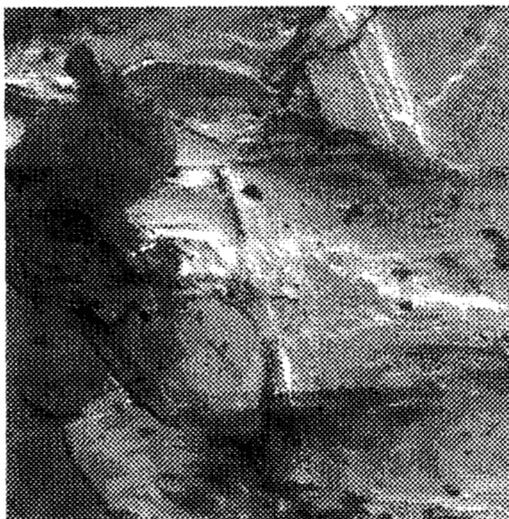


Fig. 3.3.10- Micrografía del PAA sintetizado A pH=5, disuelto en una solución salina de NaCl. Obtenida a 6kV y una amplificación de 50x.

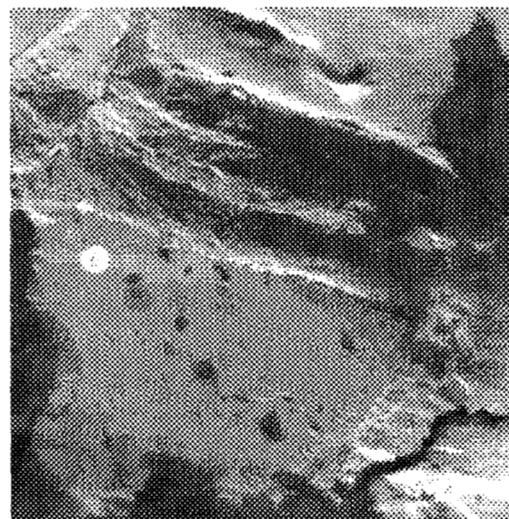


Fig. 3.3.11- Micrografía del PAA sintetizado a pH=5, disuelto en una solución salina de NaCl a 3kV y una amplificación de 76x.

Para realizar un estudio más detallado, se hicieron estudios de WAXD con la finalidad de estudiar la estructura cristalina. El difractograma obtenido se muestra en la fig. 3.3.12.

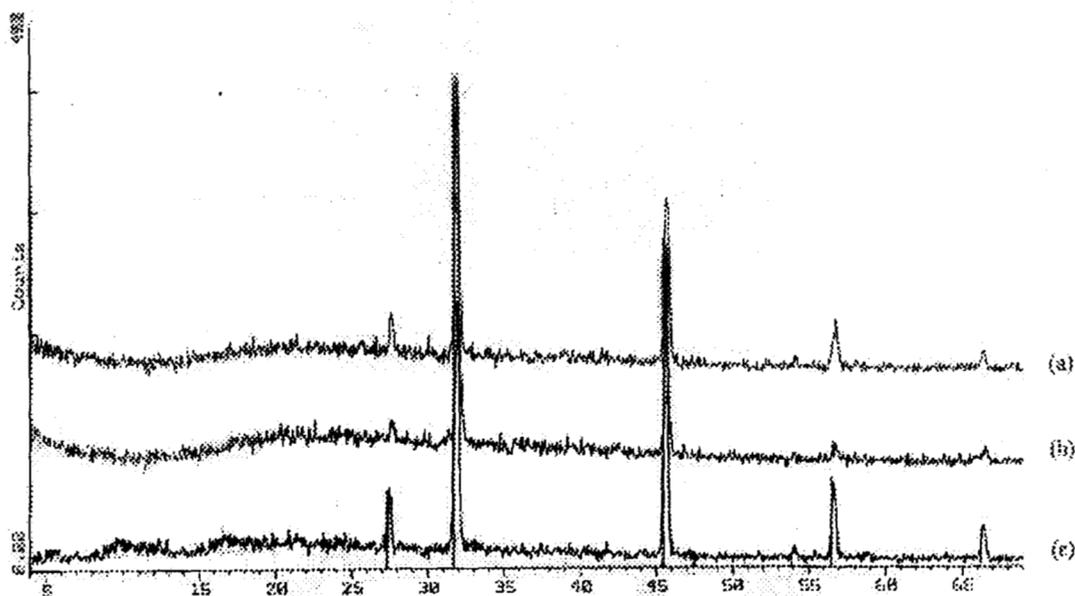


Fig. 3.3.12.- Difractograma del PAA a diferentes concentraciones de sal.

En el difractograma 3.3.12, no se observa ningún pico de difracción que indique la presencia de estructuras cristalinas del polímero, esto puede deberse a que, para que el equipo tenga

algún tipo de respuesta se requiere una concentración cristalina arriba del 4% y si el porcentaje es menor es muy difícil la detección: aunado a que puede haber un efecto de apantallamiento de señales debido a la señal tan grande del NaCl.

Influencia del pH impuesto en PAA sintetizado a diferentes pH de reacción.

Debido a que en los estudios térmicos realizados, se encontró que un material de PAA, a cierto pH, no tiene el mismo comportamiento cuando ese valor de pH es de reacción o cuando ese pH es ajustado, se decidió observar su morfología y ver las diferencias existentes. En la micrografía de la fig. 3.3.13 se muestra el PAA que fue sintetizado a $\text{pH}=10$ y llevado a un pH ajustado de 3 contra un material sintetizado a $\text{pH}=3$ (fig. 3.3.14) a los mismos aumentos.



Fig. 3.3.13- Micrografía del PAA sintetizado A $\text{pH}=10$ y llevado a un pH ajustado de 3. Voltaje de 3 kV y una amplificación de 1000x.

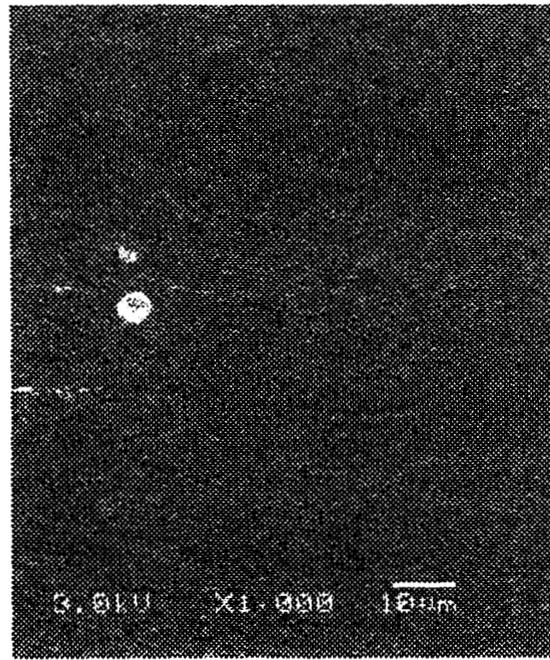


Fig. 3.3.14- Micrografía del PAA sintetizado a $\text{pH}=3$. obtenidas a 3kV y una amplificación de 1000x.

En las siguientes micrografías, se observa el mismo efecto del pH, para la muestra de PAA sintetizado a pH=6 y llevado a un pH ajustado de 5 (fig. 3.3.15). si se compara con el PAA que fue sintetizado a pH=5 (fig. 3.3.16), observado a las mismas condiciones y ampliificaciones.

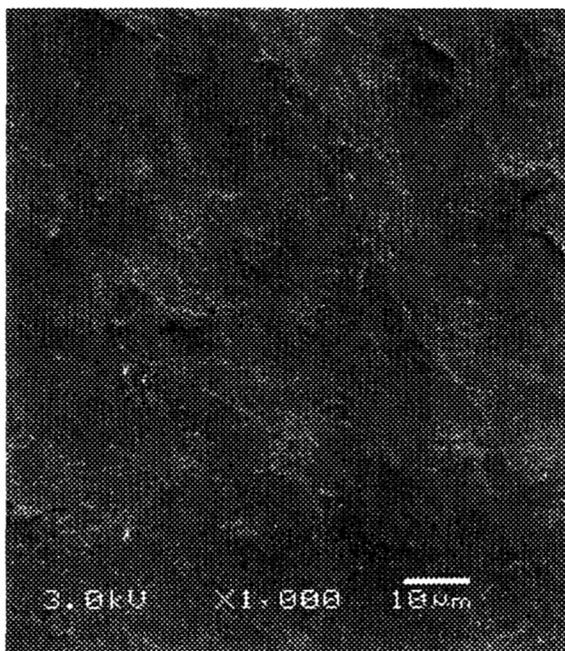


Fig. 3.3.15- Micrografía del PAA sintetizado A pH=6 y llevado a un pH ajustado de 5. Voltaje de 3 kV y una ampliación de 1000x.

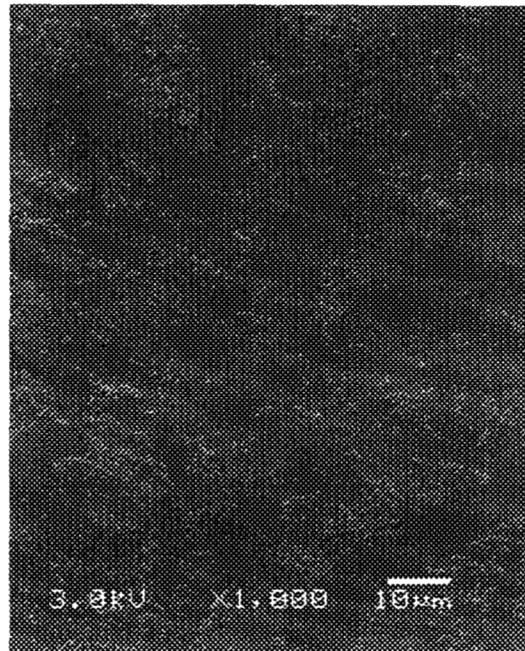


Fig. 3.3.16-Micrografía del PAA sintetizado a pH=5. obtenidas a 3kV y una ampliación de 1000x.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3

Durante la caracterización realizada a los materiales sintetizados a diferentes pH de reacción, se concluyen los siguientes puntos:

Para la determinación de la Tg del PAA existen varios factores que deben tomarse en cuenta; como son: el efecto plastificante del agua y que de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo tiene un efecto más marcado en muestras de PAA a pH básicos (donde se forma el poli acrilato de sodio) que a pH ácidos (poli(ácido acrílico)) debido a la presencia de los grupos iónicos. Otro factor importante es la formación de grupos anhídridos, los cuales se generan al calentar el material a altas temperaturas; por lo que las condiciones de secado en la determinación de esta propiedad son extremadamente importantes, ya que por un lado hay que eliminar el agua presente en el polímero y por otro evitar la formación de grupos anhídridos.

Otros factores que fueron tomados en cuenta en el presente estudio y que quedó demostrado que también tienen una fuerte influencia en la Tg son: el pH de reacción, el pH impuesto en el polímero ya sintetizado y el contenido de NaCl; los cuales son factores que influyen en la estructura final del PAA y, como consecuencia, en su comportamiento térmico.

Condiciones de secado de 70°C con un vacío de 50 mmHg durante 40 hrs. son suficientes para la remoción de agua sin llegar a la formación de grupos anhídridos, lo cual se corroboró por DSC, IR y TGA, para el caso del PAA.

Parte de la contribución de este fue determinar los procesos que se llevan a cabo en la parte reversible y no reversible del calor y su contribución al flujo total, cuando se somete el PAA a calentamiento a través de la técnica de DSC modulado.

En el caso del poliacrilato, si lo analizamos desde el flujo total, se obtiene una endoterma, la cual podría pensarse que es una transición vítrea; sin embargo, si descomponemos el

calor total en su flujo reversible, en el cual se manifiesta la T_g , no existe; y, por el contrario, encontramos que la endoterma manifestada en flujo total corresponde totalmente a fenómenos no reversibles. Esto indica que no podemos atribuir una verdadera T_g al poli acrilato de sodio como tal; pero sí a un proceso no reversible, endotérmico y cinético. Este efecto, apoyándose en la discusión de Einsenberg, se debe a la movilidad de algunos iones dentro de una especie de red formada por la fuerte interacción electrostática entre las cadenas y el resto de los iones.

Por DSC a temperatura modulada se observó que no todas las muestras disueltas en soluciones salinas presentan puntos de fusión, por lo que se podría decir que la sal (NaCl) no tiene la misma influencia en todos los casos, aún al mismo valor de pH.

A través de las microfotografías de microscopía electrónica de barrido se concluyen los siguientes puntos:

Si se compara la morfología de los materiales al mismo valor de pH se observa que la morfología no es igual cuando el pH es de reacción o cuando es impuesto, por lo que se confirma la importancia de especificar las condiciones de síntesis de los materiales analizados.

Se observa la formación de pequeños agregados conforme se aumenta el pH, hasta que a un valor de pH=10 se tiene una configuración completamente globular inducida por una mayor cantidad de NaCl y la presencia de grupos acrilatos presentes en el material.

La formación de estructuras cristalinas dentro de la película de PAA pueden ser inducidas por la presencia de NaCl; sin embargo, dicha estructura no se aplica para todos los materiales, ya que en este caso sólo se observó en el material de menor peso molecular, sintetizado a pH=5, por lo que en este proceso es importante considerar que el pH y el peso molecular son factores importantes, en la formación de posibles estructuras cristalinas.

Los materiales presentan las etapas de descomposición típicas anteriormente reportadas para el caso del PAA y acrilato sin embargo, aún cuando la presencia del NaCl no modifica el comportamiento de descomposición térmica del PAA, su presencia dentro de la muestra, disminuye la sensibilidad en la medición y la pérdida relativa de masa, efecto que se ve más marcado en las muestras sintetizadas a valores de pH ácidos, donde hay menor contenido de sal (NaCl).

REFERENCIAS DE TRANSICIÓN VÍTREA

1. Wesley W.M., *"Thermal Methods of Analysis"*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 134-198 (1974).
2. Bershtein V.A., *"Differential Scanning Calorimetry of Polymers"*, Ellis Horwood, New York (1994).
3. Mc Laren, Rowen J.W., *J. Polymer Sci.*, **7**, 458-467 (1958).
4. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **260**, 1-16 (1995).
5. Riesen R., *Termochimica Acta*, **272**, 27-39 (1996).
6. Skoglund P., *Termochimica Acta*, **276**, 128-136 (1996).
7. Zanier A., *Termochimica Acta*, **287**, 203-230 (1996).
8. Reading M., Luget A., Wilson R., *Termochimica Acta*, **238**, 295-307 (1994).
9. Gill P.S., Sauerbrunn S.R., Reading M., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **40**, 931-939 (1993).
10. Hatta I., Todoki M., *Termochimica Acta*, **267**, 83-94 (1995).
11. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **287**, 213-223 (1996).
12. Boller A., *Termochimica Acta*, **284**, 1-12 (1996).
13. Boller A., *Termochimica Acta*, **266**, 97-105 (1995).
14. Greenberg A.R., Kusy R.P., *Journal of applied Polymer Science*, **25**, 1785-1788 (1980).
15. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **271**, 127-140 (1996).
16. Greenberg A.R., Kusy R.P., *Journal of applied Polymer Science*, **25**, 2795-2805 (1980).
17. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **261**, 183-194 (1995).

18. Oudhuis L., *Termochimica Acta*, **238**, 75-98 (1994).
19. Tomasi C., *Termochimica Acta*, **278**, 9-17 (1996).
20. Wang G.M., Haymet D.J., *J. Phys. Chem. Part-B*, **102**, 5341-5347 (1998).
21. Maurer J.J., Eustace D.J., Ratcliffe C.T., *Macromolecules*, **20**, 196-202 (1987).
22. Peterson G.H., *Journal of Polymer Science*, **28**, 458-459 (1958).
23. Ediger M.D., Angell C.A., Nagel S.R., *J. Phys. Chem.* **100**, 13200-13212 (1996).
24. Eisenberg A., Yokoyama T., *J. Polymer Sci. Part A-1*, **7**, 1717-1728 (1969).
25. Brandup J., Immergut E.H., Eds.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley: New York, 1989; capítulo VI.
26. Park J-K, Kim D-W., Kim C-H., *Polymer Engineering and Science*, **31**, 567 (1991).
27. Greenberg A.R., Kusi R.P., *Journal of Applied Science*, **25**, 2795 (1980).
28. Al-Najar M.M., Hamad E.Z., *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2083-2087 (1996).
29. Thompson L.J., *J. Polymer Sci.*, **22**, 509-526 (1956).
30. Tsukida N., Muranaka H., Kitano H., *J. Phys. Chem.*, **101**, 6676-6679 (1997).
31. Monjol P., Champetier G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 1302-1310 (1972).
32. Slark A.T., Haddgett P.M., *Polymer*, **40**, 4001-4011 (1999).
33. Neppel A., Eisenberg A., *Journal of Polymer Science*, **17**, 2145-2150 (1979).
34. Eisenberg A., Yokoyama T., *J. Polymer Sci. Part A-2*, **9**, 2131-2135 (1971).
35. Burfield D.R., *Macromolecules*, **16**, 702-704 (1982).
36. Lammert A.M., Schmidt S.J., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **55**, 949-975 (1999).
37. Liska M., Antalík J., Stubna I., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **55**, 155-164 (1999).

38. Claudy P., Vignon J.M., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60**, 333-343 (2000).
39. Eisenberg A., Farb H., Cool L.G., *J. Polymr Sci. Part A-2*, **4**, 855-868 (1966).
40. Yang S., Sun K., Risen W.R., *J. Polymer Sci. Part B*, **28**, 1685-1697 (1990).
41. Kowblansky M., Zema P., *Macromolecules*, **14**, 166-170 (1981).
42. Eisenberg A., *Macromolecules*, **3**, 147-154 (1970).
43. Okamoto Y., Ueba Y., Banks E., *Macromolecules*, **14**, 17-22 (1981).
44. Stutz H., Illers K., *J. Polymer Sci. Part B*, **28**, 1483-1498 (1990).

REFERENCIAS DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO

1. Kottle S., *Polymer letters*, **5**, 817-820 (1967).
2. Sileo E.E, Morando P.J., *Thermochimica Acta*, **184**, 295-303 (1991).
3. Wesley W.M., *"Thermal Methods of Analysis"*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 1-129 (1974).
4. Bershtein V.A., *"Differential Scanning Calorimetry of Polymers"*, Ellis Horwood (1994).
5. Conley R.T., *"Thermal Stability of Polymers"*, Vol 1, Marcel Dekker, New York (1970).
6. Brandup J., Immergut E.H., Eds.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, capitulo II-365 (1989).
7. Fyfe A., *Macromolecules*, **19**, 1909-1912 (1986).
8. Maurer J.J., Eustace D.J., Ratcliffe C.T., *Macromolecules*, **20**, 196 (1987).

9. Hepter J., Balcerowiak W., *Journal of Thermal Analysis*, **20**, 345-350 (1981).
10. Skupinska J., *Journal of Thermal Analysis*, **31**, 1017-1025 (1986).
11. Zsako J., Várhelyi Cs., *Journal of Thermal Analysis*, **31**, 1027-1036 (1986).
12. Gronowski A., Wojtczak Z., *Journal of Thermal Analysis*, **26**, 233-244 (1983).
13. Skupinska J., *Journal of Thermal Analysis*, **31**, 1017-1026 (1986).
14. Hepter J., Balcerowiak W., *Journal of Thermal Analysis*, **20**, 345-350 (1981).
15. Lowe T.L., Tenhu H., *Macromolecules*, **31**, 1590-1594 (1998).

REFERENCIAS MORFOLOGÍA

1. Tadokoro H., *"Structure of Crystalline Polymers"*, John Wiley & Sons, New York (1994).
2. Morawetz H., Rubin I.D., *Journal of Polymer Science*, **57**, 669-686 (1962).
3. Kardos J.L., Huckshold K.A., *Journal of Polymer Science part A-2*, **9**, 2061-2030 (1971).
4. Handlin D.L., Thomas E.L., *Macromolecules*, **14**, 795-801 (1981).
5. Earnest T.R., MacKnight W.J., *Macromolecules*, **14**, 192-196 (1981).
6. Muroga Y., Nagasawa M., *Macromolecules*, **18**, 1576-1579 (1985).
7. Muroga Y., Nagasawa M., *Macromolecules*, **18**, 1580-1582 (1985).
8. Guarini G.G., Sarti G., *Journal of Thermal Analysis*, **44**, 31-44 (1995).
9. Taylor T.J., Stivala S.S., *Polymer*, **37**, 715-719 (1996).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES

CONCLUSIONES GENERALES

Las conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación están basadas en el análisis de los resultados presentados, tanto en la parte de síntesis como en la caracterización del PAA de bajo peso molecular.

Es posible la obtención de cadenas poliméricas de poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ($M_w < 100,000$), mediante un proceso semicontinuo, utilizando un agente de transferencia típico (alcohol sec-butílico) y controlando el pH de reacción por la neutralización parcial del monómero antes de ser adicionado al sistema reaccionante

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, espectroscopía de infrarrojo, rayos-X y microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de determinar tanto sus propiedades térmicas como morfológicas por la influencia del pH de reacción, pH impuesto y concentración del NaCl. Estas técnicas mostraron que existen diferencias en el comportamiento de los polímeros obtenidos a un pH de reacción fijado a lo largo de la reacción de polimerización y cuando el valor de pH es impuesto.

Por otra parte, existen varios artículos que reportan un valor de T_g para el caso del poli(acrilato de sodio); sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos con la técnica de calorimetría diferencial de barrido a temperatura modulada en donde es posible separar los comportamientos térmicos de tipo reversible y no reversible, dando como resultado una evaluación más confiable de los procesos térmicos que se llevan a cabo en un intervalo de temperatura dado. Se mostró que el poli(acrilato de sodio) y el PAA con alta concentración de iones acrilato dentro de la cadena, no presenta una transición vítrea definida como tal, correspondiente al flujo reversible, pero sí en la parte de flujo no reversible; la cual se propone interpretar como un proceso debido a la movilidad de algunos iones dentro de una especie de red formada por la fuerte interacción electrostática entre las cadenas y el resto de los iones, pero no al movimiento de las cadenas de polímero.

Se realizó el estudio de la influencia del NaCl a diferentes concentraciones, en las propiedades térmicas y morfológicas de los polímeros sintetizados, y el cual tiene efectos muy importantes en las propiedades del material obtenido como son: inducción de estructuras cristalinas, desplazamiento a valores más altos en Tg, en la temperatura y etapas de descomposición no se ven afectadas por la presencia del NaCl, pero si en la sensibilidad y en la pérdida relativa de masa.

Por otro lado, al momento de la determinación del peso molecular del PAA, hay que tomar en cuenta la fuerza iónica del medio en el cual se efectúa dicha determinación, ya que el comportamiento del PAA en solución, por ser un polielectrolito, se ve fuertemente influenciado por este factor.

PROYECCIONES

Dentro de los estudios derivados de este trabajo de investigación que pueden ser propuestos para realizar a futuro, se encuentran los siguientes.

En la parte de caracterización se propone determinar la cantidad de agua presente en las muestras de PAA a diferentes pH de reacción, así como los grupos anhídrido formados cuando el material se somete a elevadas temperaturas. Esto permitirá establecer la relación funcional existente entre estos dos parámetros y la Tg, utilizando calorimetría diferencial de barrido a temperatura modulada, de tal manera que se puedan separar los procesos irreversibles (como procesos de evaporación, entre otros) y poder obtener un valor más preciso de la Tg.

Los estudios que se realizaron en este trabajo sobre el efecto del NaCl fueron sobre la muestras de PAA sin purificar, por lo cual para evaluar de forma más precisa el efecto, se debe realizar la purificación de los materiales. Así, se debe cuantificar la sal presente, aun cuando dicha purificación no es sencilla por la naturaleza poli electrolítica del PAA, pero podría intentarse la purificación por electrodiálisis o por resinas de intercambio iónico.

Se propone realizar la determinación de peso molecular a fuerza iónica constante y comparar los resultados obtenidos.

Sobre la inducción de formación cristalina a través de la sal (NaCl), se proponen estudios para establecer la relación entre formación cristalina y concentración de sal y peso molecular del polímero.

Deben realizarse estudios más detallados para corroborar la hipótesis que se plantea del efecto que da lugar a la contribución no reversible del calor en el termograma de DSC a temperatura modulada a valores de pH básicos.

Realizar un estudio cinético detallado de las reacciones de polimerización, con la finalidad de corroborar las hipótesis respecto a la síntesis del PAA.

APÉNDICES

Memoria de calculo para la determinación de peso molecular por viscosimetría.

Para la determinación del peso molecular viscosimétrico (PM_v) se prepararon cinco muestras en un intervalo de concentración de 2×10^{-1} g/dl a 1 g/dl disueltas en una solución 2M de NaOH. Las mediciones de viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro de tipo Ostwald (Kimax, U.S.A.). Se midieron los tiempos de flujo para cada una de las muestras, cinco veces, para posteriormente obtener una media de los valores, y con este valor continuar con los cálculos. En la tabla 1 se muestran los promedios obtenidos.

Tabla I-1
Promedio de los tiempos de flujo

| | Solvente | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra3 | Muestra 4 |
|----------------------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| m polimero(g) | | 0.1448 | 0.2173 | 0.3011 | 0.4165 |
| volumen(dl) | | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 | 0.5000 |
| c (g/dl) | | 0.2896 | 0.4346 | 0.6022 | 0.8330 |
| Tiempos de Flujo [s] | | | | | |
| t1 | 104.28 | 152.49 | 178.52 | 208.82 | 252.40 |
| t2 | 104.24 | 152.65 | 178.54 | 208.82 | 252.25 |
| t3 | 104.31 | 152.73 | 178.54 | 208.81 | 252.21 |
| t4 | 104.23 | 152.81 | 178.51 | 208.77 | 252.22 |
| t5 | 104.24 | 152.66 | 178.52 | 208.80 | 252.21 |
| Media | 104.2600 | 152.6688 | 178.5262 | 208.8024 | 252.2590 |

Con los promedios obtenidos se procedió a determinar la viscosidad relativa, de la siguiente manera:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{muestra}}{\eta_{solvente}} = \frac{t_{flujom}}{t_{flujosol}} \quad [I-1]$$

Posteriormente, la viscosidad específica se define como:

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad [I-2]$$

Y por último la viscosidad reducida e inherente, definida como:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{c} \quad [\text{I-3}]$$

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \quad [\text{I-4}]$$

En la tabla I-2, se muestran los resultados obtenidos en cada caso.

Tabla I-2
Resultados de la η_{rel} , η_{esp} , η_{red} y η_{inh}

| | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra3 | Muestra 4 |
|----------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| n rel | 1.4643 | 1.7123 | 2.0027 | 2.4195 |
| n esp | 0.4643 | 0.7123 | 1.0027 | 1.4195 |
| n red (dl/g) | 1.6033 | 1.6390 | 1.6651 | 1.7041 |
| n inher (dl/g) | 1.3169 | 1.2376 | 1.1533 | 1.0607 |

La viscosidad intrínseca $[\eta]$, es definida como:

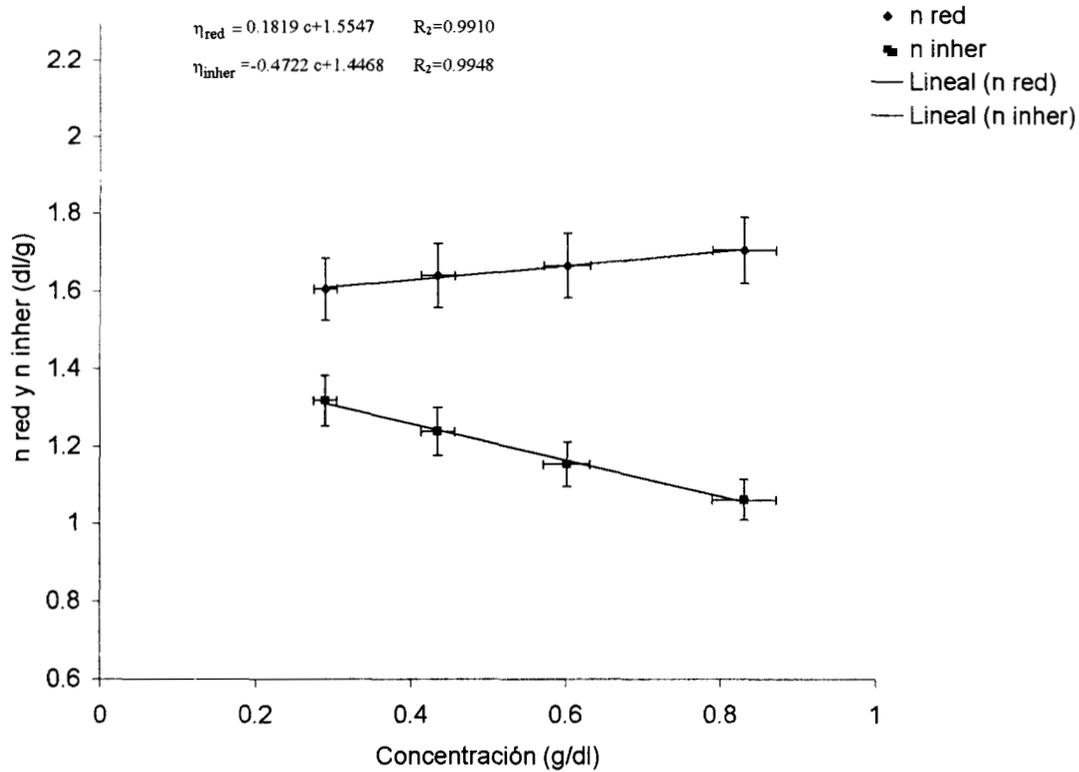
$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{esp}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad [\text{I-5}]$$

Otra expresión que también permite determinar $[\eta]$, es utilizando la ecuación de Kraemer, definida como:

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad [\text{I-6}]$$

En la gráfica 1, se muestra el resultado de las extrapolaciones a concentración cero y los resultados de $[\eta]$, por los dos métodos.

Cálculo de la viscosidad intrínseca



Gráfica I-1.- Calculo de $[\eta]$

Ahora, utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K M^a \quad [I-7]$$

En donde las constantes de Mark-Houwink-Sakurada para el poli(ácido acrílico) disuelto en una solución 2M de NaOH a 25 ° C, obtenidas del Polymer Handbook, son:

$$K = 42.2 \times 10^{-3} \text{ [ml/g]}$$

$$a = 0.64$$

Y el valor de $[\eta]$ obtenida con la ecuación I-5 y I-6 extrapolado a concentración cero, se obtienen los siguientes valores (gráfica I-1).

| | η_{red} | η_{inh} |
|--------------|--------------|--------------|
| Intersección | 1.5547 | 1.4468 |
| R2 | 0.9911 | 0.9948 |
| Pendiente | 0.1819 | -0.4722 |

Obteniendo un promedio de los dos valores obtenemos que la $[\eta]$ es:

$$[\eta] = 1.50 \text{ dl/g} = 150 \text{ ml/g}$$

Sustituyendo las constantes y el valor de $[\eta]$ en la ecuación I-7, el Peso molecular viscosimétrico (PM_v) es:

$$M_v = ([\eta]/K)^{1/a}$$

$$M_v = (150 / 42.2 \times 10^{-3})^{1.5625} = 353,000$$

REFERENCIAS

1. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, New York, p. 25-44.
2. Terayama H., Wall F.T., *J. Polym. Sci.*, **16**, 357-365 (1955).
3. Kurata M., Tsunashima Y., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, VII-1, (1989).
4. Terayama H., Wall F.T., *J. Polym. Sci.*, **19**, 181-198 (1956).
5. Bautzenberg H., "Polyelectrolytes", 2nd ed., Hanser publisher, p. 215-233 (1994).

Memoria de cálculo para la determinación de la variación del índice de refracción en función de la concentración (dn/dc).

Para determinar el dn/dc se prepararon 5 soluciones a diferentes concentraciones entre 2×10^{-3} y 1×10^{-2} g/ml. Una vez disueltas las muestras y filtradas se procedió a realizar las mediciones de acuerdo al procedimiento, ya descrito en el capítulo 2, pág. 30 y 31, de las cuales, se obtuvieron cinco valores para cada posición en cada longitud de onda y para cada solución, incluyendo el solvente.

Para realizar los cálculos se procede a obtener el promedio de las mediciones. En la tabla 1, se muestran los promedios obtenidos. Notando que las lecturas en la posición 1 y posición 2, para el solvente también son promediados separadamente para dar un valor de d_1^0 y d_2^0 , respectivamente.

Tabla II-1
Promedio de los desplazamientos de cada una de las soluciones a dos longitudes de onda.

| VERDE | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|----------|-------|--------|-------|---------|-------|----|
| Disolvente | | Solución | | [1] | Solución | [2] | Solución | [3] | olució | [4] | Solució | [5] | |
| d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 |
| 5.010 | 5.045 | 4.930 | 5.205 | 4.775 | 5.295 | 4.630 | 5.425 | 4.495 | 5.545 | 4.345 | 5.665 | | |
| 5.010 | 5.045 | 4.890 | 5.190 | 4.775 | 5.295 | 4.630 | 5.430 | 4.500 | 5.545 | 4.340 | 5.670 | | |
| 5.035 | 5.045 | 4.900 | 5.185 | 4.770 | 5.290 | 4.640 | 5.430 | 4.500 | 5.550 | 4.350 | 5.670 | | |
| 5.010 | 5.050 | 4.895 | 5.195 | 4.770 | 5.290 | 4.640 | 5.425 | 4.495 | 5.545 | 4.345 | 5.675 | | |
| 5.010 | 5.050 | 4.900 | 5.190 | 4.770 | 5.295 | 4.635 | 5.430 | 4.500 | 5.545 | 4.345 | 5.670 | | |
| Promedio | 5.015 | 5.047 | 4.903 | 5.193 | 4.772 | 5.293 | 4.635 | 5.428 | 4.498 | 5.546 | 4.345 | 5.670 | |
| VIOLETA | | | | | | | | | | | | | |
| Disolvente | | Solución | | [1] | Solución | [2] | Solución | [3] | olució | [4] | Solució | [5] | |
| d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 | d1 | d2 |
| 5.010 | 5.045 | 4.870 | 5.190 | 4.770 | 5.310 | 4.640 | 5.420 | 4.495 | 5.540 | 4.350 | 5.675 | | |
| 5.010 | 5.050 | 4.870 | 5.180 | 4.770 | 5.310 | 4.635 | 5.420 | 4.495 | 5.545 | 4.350 | 5.675 | | |
| 5.010 | 5.050 | 4.875 | 5.185 | 4.765 | 5.315 | 4.630 | 5.425 | 4.485 | 5.540 | 4.345 | 5.675 | | |
| 5.010 | 5.050 | 4.870 | 5.185 | 4.770 | 5.315 | 4.625 | 5.425 | 4.490 | 5.545 | 4.350 | 5.670 | | |
| 5.010 | 5.045 | 4.870 | 5.190 | 4.770 | 5.315 | 4.630 | 5.425 | 4.495 | 5.540 | 4.350 | 5.680 | | |
| Promedio | 5.010 | 5.048 | 4.871 | 5.186 | 4.769 | 5.313 | 4.632 | 5.423 | 4.492 | 5.542 | 4.349 | 5.675 | |

La corrección por desplazamiento para el solvente (d_0), está dado por:

$$d^0 = d_2^0 - d_1^0 \quad [\text{II-1}]$$

Los desplazamientos ocasionados por la solución están dados por:

$$d = d_2 - d_1 \quad [\text{II-2}]$$

Tabla II-2
Valores de los desplazamientos en cada una de las soluciones a dos longitudes de onda.

| Disolvente | Solución [1] | Solución [2] | Solución [3] | Solución [4] | Solución [5] |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| VERDE | | | | | |
| d_{2p} - d_{1p} | 0.03200 | 0.29000 | 0.52100 | 0.79300 | 1.04800 |
| | | | | 1.04800 | 1.32500 |
| VIOLETA | | | | | |
| d_{2p} - d_{1p} | 0.0380 | 0.31500 | 0.54400 | 0.79100 | 1.05000 |
| | | | | 1.05000 | 1.32600 |

Y el desplazamiento total corregido por el solvente (Δd), está dado por:

$$\Delta d = d - d^0 \quad [\text{II-3}]$$

Tabla II-3

Valores de los desplazamientos totales en cada una de las soluciones a dos longitudes de onda.

| Disolvente | Solución [1] | Solución [2] | Solución [3] | Solución [4] | Solución [5] |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| VERDE | | | | | |
| $\Delta d \text{ prom}$ | 0.25800 | 0.48900 | 0.76100 | 1.01600 | 1.29300 |
| VIOLETA | | | | | |
| $\Delta d \text{ prom}$ | 0.28300 | 0.51200 | 0.75900 | 1.01800 | 1.294 |

Y el índice de refracción diferencial (Δn), está dado por

$$\Delta n = k\Delta d \quad \text{[II-4]}$$

Donde:

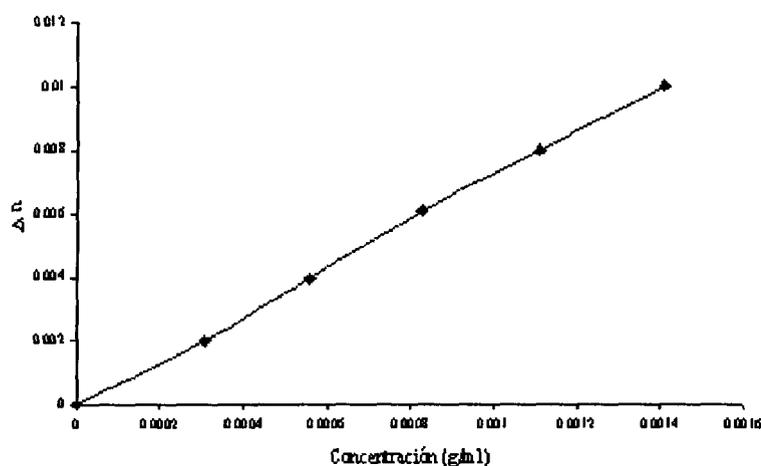
$$K = \text{Constante de la celda} = 1.09 \times 10^{-3}$$

Tabla II-4

Valores de los índices de refracción diferencial cada una de las soluciones a dos longitudes de onda.

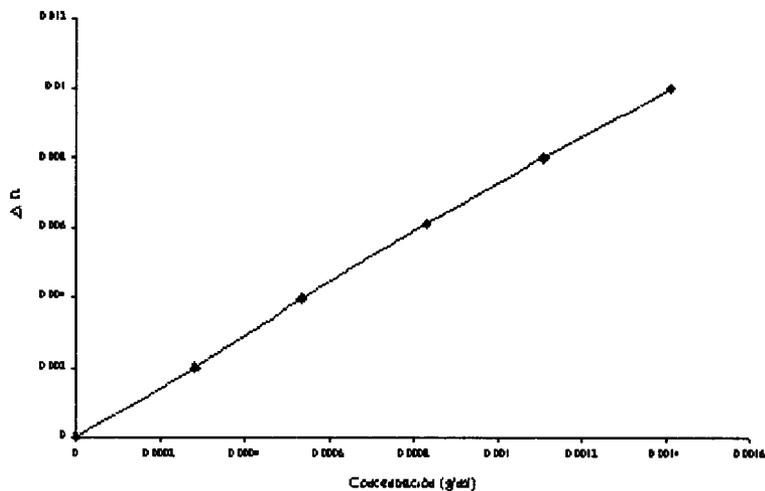
| Disolvente | Solución [1] | Solución [2] | Solución [3] | Solución [4] | Solución [5] | |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| VERDE | | | | | | |
| $\Delta n = k\Delta d$ | 0.0000 | 0.00028 | 0.00053 | 0.00083 | 0.00111 | 0.00141 |
| VIOLETA | | | | | | |
| $\Delta n = k\Delta d$ | 0.0000 | 0.00031 | 0.00056 | 0.00083 | 0.00111 | 0.00141 |

Graficando Δn en función de la concentración a cada una de las longitudes de onda (verde y morado), de los cuales se obtiene la pendiente de cada una de las gráficas (gráfica II-1 y II-2) la cual corresponde al dn/dc a esa longitud de onda (λ), para luego obtener el valor de dn/dc en función de $1/\lambda^2$, donde se interpola la longitud de onda a la cual se van a realizar las mediciones de dispersión de luz, que en este caso es de 632 nm (rojo). En la tabla II-5, se muestran los resultados obtenidos.



$$\Delta n = 0.1386c + 7.9563 \times 10^{-6}$$
$$R^2 = 0.9993$$

Gráfica II-1.- Δn en función de la concentración, para determinar dn/dc , de la pendiente de la recta a la longitud de 436 nm.



$$\Delta n = 0.1400c - 7.9783 \times 10^{-6}$$

$$R^2 = 0.9988$$

Gráfica II-2.- Δn en función de la concentración, para determinar dn/dc , de la pendiente de la recta a la longitud de 546 nm.

Tabla II-5.- Valor de dn/dc a 632 nm (rojo).

| | dn/dc | $\frac{1}{\lambda^2}$ |
|----------------------------|------------|-----------------------|
| $\lambda = 546 \text{ nm}$ | 0.1400 | 3.35×10^{-6} |
| $\lambda = 436 \text{ nm}$ | 0.1386 | 5.26×10^{-6} |
| $\lambda = 632 \text{ nm}$ | ? | 2.46×10^{-6} |
| pendiente | -8464.1286 | |
| dn/dc a 632nm | 0.1480 | |

REFERENCIAS

1. Tanford C., "Physical Chemistry of Macromolecules", Jonh Wiley & Sons, USA (1961).
2. Huglin M.B., "Light Scattering from Polymer Solutions", Academic Press, New York (1972).
3. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", ed. McGraw-Hill, New York, pág. 293-306.

Calibración del DSC con temperatura modulada.

El DSC a temperatura modulada requiere la misma calibración básica de un DSC convencional (línea base, temperatura y flujo de calor), pero además, debido a que la determinación de la capacidad calorífica es necesario para calcular el flujo de calor reversible, la calibración por esta propiedad, debe también realizarse.

En toda la calibración, las condiciones de los experimentos (tipo de charola, gas de purga, velocidad de calentamiento, modulación de la amplitud y periodo) deben ser idénticos a los que se va a usar en las subsecuentes evaluaciones de las muestras.

Calibración de la línea base

Para esta calibración, la celda vacía es calentada de -20°C a 350°C con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La curva resultante es usada para corregir por desbalance, el flujo de calor de la celda entre la muestra y la posición de referencia. En la fig. III-1 se muestra el resultado de la calibración de la línea base.

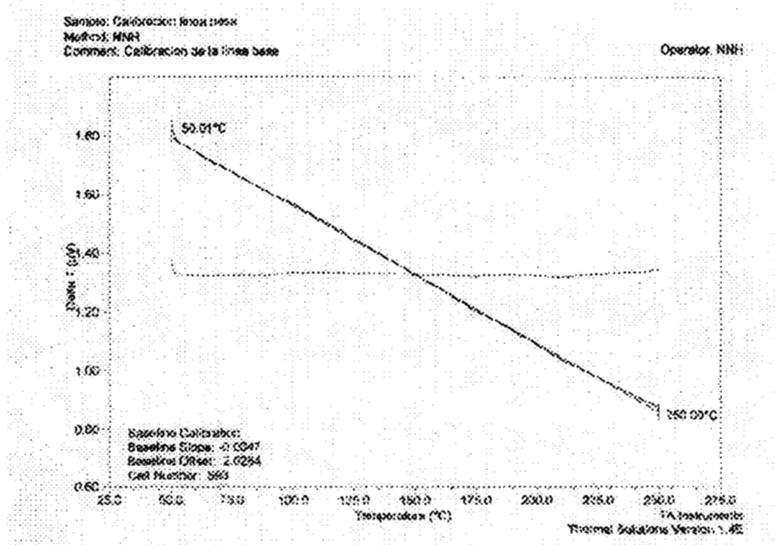


Fig. III-1.- Termograma de la calibración de la línea base.

Calibración de temperatura

En esta calibración, un material de referencia es calentado a través de una transición bien caracterizada (Punto de fusión del indio) y la temperatura de transición obtenida es comparada con el valor de la literatura, para determinar un factor de calibración. En este caso se pesaron 11.5 mg de Indio y el punto de fusión se obtuvo calentando la muestra de temperatura ambiente a 180°C con un rampa de calentamiento de 5°C/min. En la figura III-2, se muestra el termograma correspondiente a la calibración de la temperatura.

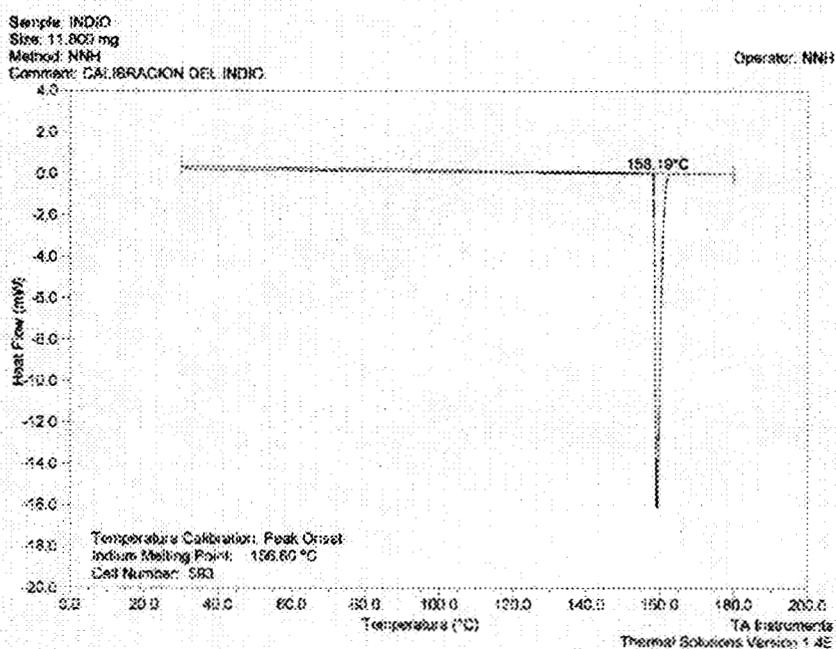


Fig. III-2.- Termograma de la calibración de la temperatura.

Calibración de flujo de calor

También está basado en un experimento convencional de DSC, en el cual un material de referencia es calentado a través de una transición bien caracterizada (Punto de fusión del indio). El flujo de calor asociado con la transición es comparada con el valor de la literatura para determinar un factor de calibración. Esta determinación se realizó con las mismas

condiciones anteriores. En la figura III-3 se muestra el termograma obtenido de la calibración del flujo de calor.

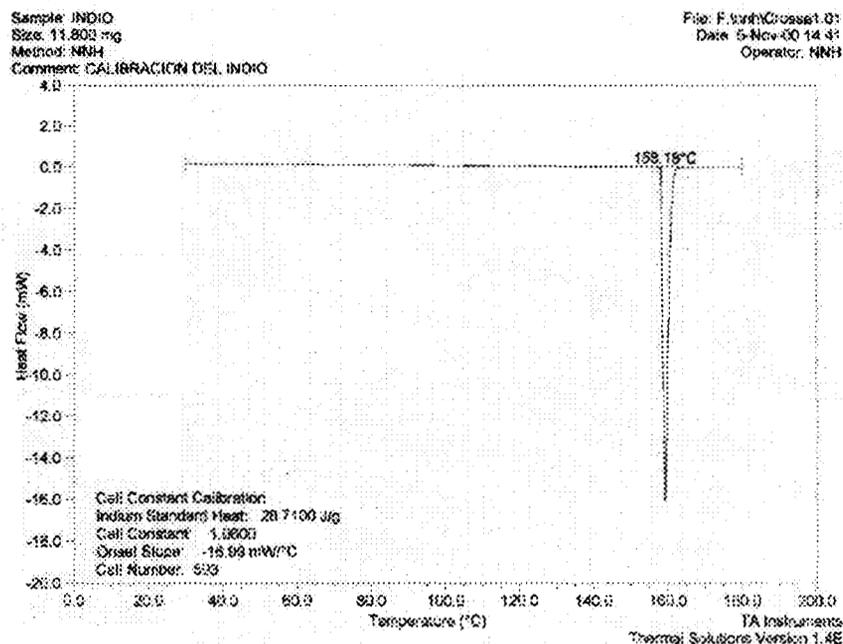


Fig. III-3.- Termograma de la calibración de flujo de calor.

Calibración de la capacidad calorífica

Esta calibración está basada en un experimento de MDSC con un estándar conocido, tal como el zafiro. Con un solo valor de calibración es suficiente, y dicho valor debe ser determinado cerca de la mitad del rango de temperatura deseado. Mejores resultados son obtenidos usando 25 mg de zafiro y largos periodos (100s), ya que proporcionan una mayor exactitud para la medición de la capacidad calorífica, debido a que proporcionan un tiempo máximo para la transferencia de calor a través de la muestra. En la fig. III-4 se muestra el termograma obtenido.

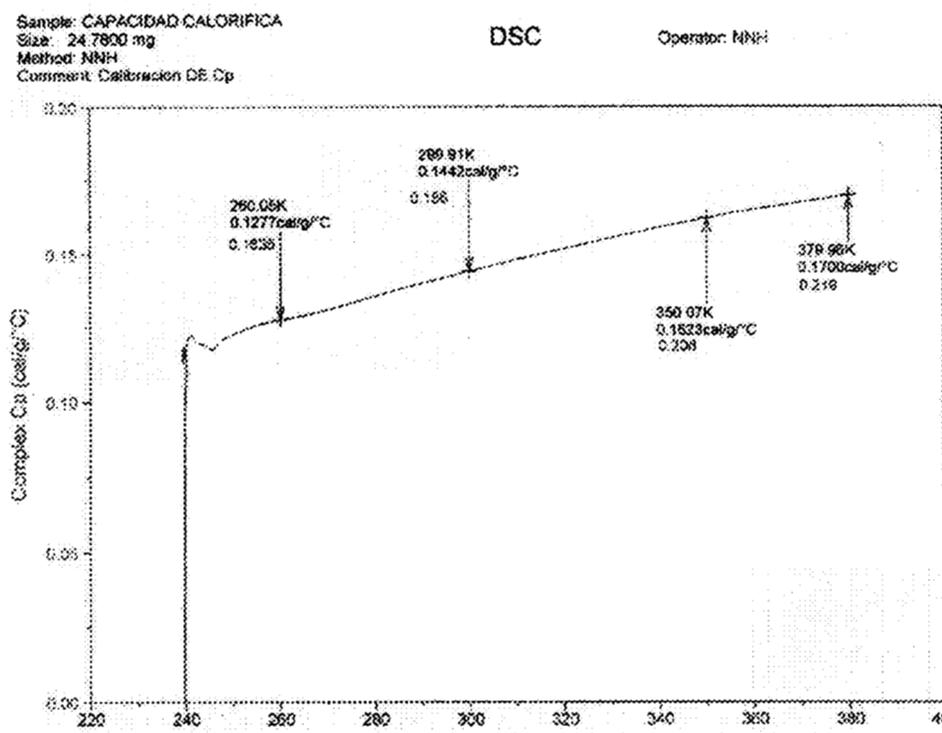


Fig. III-4.- Termograma de la calibración de la capacidad calorífica.

REFERENCIAS

1. Manual de equipo DSC 2920, marca TA Instruments Analyst System.
2. Rowen J.W., *J. Polymer Sci.*, **7**, 458 (1958).
3. Schawe J.E.K., *Termochimica Acta*, **260**, 1 (1995).
4. Riesen R., *Termochimica Acta*, **272**, 27 (1996).

Modelos utilizados en dispersión de luz estática, para la determinación del peso molecular peso promedio (M_w).

La dispersión de luz es un método óptico empleado en la determinación de “absoluta” del peso molecular promedio (M_w) de polímeros en solución. El método se basa en la teoría de Rayleigh, que describe la dispersión en términos de tres factores: la intensidad de la luz incidente (I_0), la naturaleza óptica de las partículas disueltas y la intensidad de la luz dispersa.

Empezaremos por revisar brevemente la relación entre los datos recolectados por el sistema Dawn y los parámetros moleculares derivado de ellos. Empezaremos con la siguiente ecuación de Zimm, la cual asume que la luz incidente es polarizada verticalmente.

$$\frac{R_{\theta}}{K * c} = MP(\theta) - 2A_2 c M^2 P^2(\theta) \quad [IV-1]$$

Donde:

c = Es la concentración de la masa molecular en el disolvente (g/ml).

M = Es el peso molecular peso promedio (g/mol).

A_2 = Es el segundo coeficiente vírial (mol ml/g²).

K^* = Es una constante óptica = $4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \lambda_0^{-4} N_A^{-1}$.

Donde:

n_0 = Índice de refracción del disolvente a la longitud de onda de la radiación incidente.

λ_0 = Longitud de onda de la luz incidente expresada en nanómetros.

N_A = Número de avogrado = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

dn/dc = La variación del índice de refracción con respecto a la concentración, expresada en ml/g (este factor debe ser medido independientemente usando un detector de índice de refracción).

$\langle r^2 \rangle$ = Radio cuadrático medio.

R_θ = Relación de Raleigh (cm^{-1}).

$P(\theta)$ = Factor de forma, derivado teóricamente, cuyo valor aproximado es igual a $1 - 2\mu^2 \langle r^2 \rangle / 3! + \dots$, donde $\mu = (4\pi/\lambda) \text{sen}(\theta/2)$, el cual es una función de la forma, la estructura y tamaño molecular promedio.

La ecuación (IV-1) es la base para los cálculos del peso molecular. Para obtener la masa molar y el radio cuadrático medio, hay que resolver la ecuación (IV-1) en una variedad de formas, llevándonos a un número de diferentes métodos de ajuste, como el de Debye, Zimm y Berry.

METODO DE AJUSTE POR DEBYE:

Primero se construye una gráfica de Debye, esto es una gráfica de $R_\theta / K * c$ Vs $\text{sen}^2(\theta/2)$.

Para posteriormente ajustar un polinomio en $\text{sen}^2(\theta/2)$ a los datos, y de ahí obtener la intersección a cero ángulo, así como también la pendiente a ángulo cero,

$$m_0 \equiv \frac{d[R_\theta / K * c]}{d[\text{sen}^2(\theta/2)]_{\theta \rightarrow 0}}$$

Cuando $\theta \rightarrow 0$, el factor de forma $P(\theta)$ se aproxima a la unidad, por lo tanto la ecuación (IV-1), se convierte en:

$$\frac{R_{\theta \rightarrow 0}}{K * c} = M - 2A_2 c M^2 \quad \text{[IV-2]}$$

Sí $A_2=0$, entonces:

$$M = \frac{R_\theta}{K * c} \quad [IV-3]$$

Por otro lado, resolviendo la ecuación IV-2 para M, obtenemos:

$$M = \frac{2 \left(1 - \sqrt{1 - 8A_2 c \left(\frac{R_\theta}{K * c} \right)} \right)}{8A_2 c} \quad [IV-4]$$

Sin embargo debe haber ciertos cuidados al resolver la ecuación (IV-2). Si A_2 o c son demasiado grandes, no será una solución real. Además, solamente una de las dos soluciones de la ecuación (IV-2) es físicamente razonable. Por lo cual es mejor usar una forma alternativa de la ecuación (IV-4), obtenida por simple álgebra:

$$M = \frac{2 \left(\frac{R_\theta}{K * c} \right)}{1 + \sqrt{1 - 8A_2 c \left(\frac{R_\theta}{K * c} \right)}} \quad [IV-5]$$

La ecuación (IV-5), se reduce a $\frac{R_\theta}{K * c}$ en el caso que $A_2=0$, como debe ser.

Para encontrar el radio cuadrático medio $\langle r^2 \rangle$, se substituyen los dos primeros términos de la expansión de $P(\theta)$ y se substituye en la ecuación (IV-1), con lo que se obtiene:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{-3m_0 \lambda^2}{16\pi^2 M(1 - 4A_2 M c)} \quad [IV-6]$$

METODO DE AJUSTE POR ZIMM

Para realizar los cálculos con el método de ajuste de Zimm, se gráfica K^*c/R_θ en función $\text{sen}^2(\theta/2)$ para lo cual se expande el recíproco de la ecuación (IV-1) a primer orden en c :

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad \text{[IV-7]}$$

Los resultados para obtener el peso molecular y $\langle r^2 \rangle$ en este caso son:

$$M = \left(\frac{K^*c}{R_\theta} - 2A_2c \right)^{-1} \quad \text{[IV-8]}$$

Y

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3m_0\lambda^2M}{16\pi^2} \quad \text{[IV-9]}$$

Donde

$$m_0 = \frac{d\left[\frac{K^*c}{R_\theta} \right]}{d\left[\text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]_{\theta \rightarrow 0}} \quad \text{[IV-10]}$$

METODO DE AJUSTE POR BERRY

Para realizar cálculos con el método de Berry, se hace un ajuste a $\sqrt{K^*c/R_\theta}$ Vs $\text{sen}^2(\theta/2)$ y como en el caso anterior se expande la raíz cuadrada del recíproco de la ecuación (IV-1), a primer orden en c y se obtiene:

$$\sqrt{\frac{K^*c}{R_\theta}} = \frac{1}{\sqrt{MP(\theta)}} + A_2c\sqrt{MP(\theta)} \quad [IV-11]$$

En este caso el resultado es:

$$M = \frac{4}{\left(\sqrt{\frac{K^*c}{R_\theta}} + \sqrt{\frac{K^*c}{R_\theta}} - 4A_2c\right)^2} \quad [IV-12]$$

Y

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3\lambda^2 m_0}{8\pi^2 \sqrt{M} \left(\frac{1}{M} - A_2c\right)} \quad [IV-13]$$

Donde.

$$m_0 = \frac{d\left[\frac{K^*c}{R_\theta}\right]}{d\left[\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]_{\theta \rightarrow 0}} \quad [IV-14]$$

REFERENCIAS

1. Tanford C., "Physical Chemistry of Macromolecules", Jonh Wiley & Sons, USA (1961).
2. Huglin M.B., "Light Scattering from Polymer Solutions", Academic Press, New York (1972).
3. McCaffery E.L., "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", ed. McGraw-Hill, New York, p. 293-306.
4. Información Técnica proporcionada por Glentech© (Ing. Glenis Navarro).

Espectroscopia Infrarrojo

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La radiación electromagnética puede ser dividida en diferentes regiones de energía que corresponden a diferentes técnicas de espectroscopia.

La propiedad física medida es la capacidad de la materia a absorber, transmitir o reflejar la radiación infrarroja, la cual puede ser usada en el análisis cualitativo y cuantitativo, y en la determinación de la estructura de compuestos.

La radiación infrarroja se refiere ampliamente a la parte del espectro electromagnético entre la región visible y de microondas. La región va de $140\ 000$ a 100 cm^{-1} y está dividida en tres partes:

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Región del infrarrojo lejano | $700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ |
| Región del infrarrojo cercano | $14\ 290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ |
| Región del infrarrojo | $4000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ |

La región utilizada es la región entre 4000 y 100 cm^{-1} en donde la molécula transforma la radiación en energía rotacional y vibracional, dando origen a lo que comúnmente se llama espectro de infrarrojo.

La expresión matemática que asocia la frecuencia de absorción con la fuerza del enlace establece que la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la constante de fuerza del enlace (k), e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida (m) del sistema; esto es, a mayor masa la frecuencia de absorción disminuye y entre más fuerte sea el enlace la frecuencia de absorción es mayor, como se define en la siguiente expresión.

$$\nu = 1/2\pi c (k/m)^{1/2} \quad [\text{V-1}]$$

Donde:

V = La frecuencia de absorción.

c = La velocidad de la luz.

k = La constante de fuerza del enlace (característica para cada tipo de enlace).

m = La masa reducida.

Dado que la energía en la región del infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) es relativamente baja (1-11 Kcal/mol), la molécula no sufre ningún cambio permanente, sólo absorbe la radiación en forma de luz y rápidamente la libera en forma de calor.

Los espectros de IR son únicos para cada compuesto y son una buena herramienta en la identificación y caracterización de las estructuras de los productos de síntesis.

REFERENCIAS

1. Skoog D.A., West D.M., "Análisis Instrumental", 2da. Ed., McGraw-Hill, México (1993).