

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUIMICA

**COMPUESTOS POLIELECTROLITOS A PARTIR DE
OXIDOS Y SALES DE METALES TRIVALENTES.**

T E S I S

PRESENTA :

CARLOS ANDRES ALVAREZ GAYOSSO

DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS
(INGENIERIA QUÍMICA)

284378

ASESOR: DOCTOR VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
P r e s e n t e.

Me es grato informarle que el alumno CARLOS ANDRES ALVAREZ GAYOSSO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Luis Felipe del Castillo (IIM)
Primer Vocal:	Dr. Ricardo vera graziano (IIM)
Segundo Vocal:	Dr. Rafael López Castañares
Tercer Vocal:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Secretario:	Dr. Antonio Valiente Barderas
Primer Suplente:	Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno
Segundo Suplente:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 10 de mayo de 2000.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda.

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

INDICE

	RESUMEN	I
I	INTRODUCCION	1
II	ANTECEDENTES	7
III	OBJETIVOS	15
IV	METODOLOGIA	16
V	POLIMERIZACION	17
VI	VISCOSIMETRIA	36
VII	ESPECTROSCOPIA IR	49
VIII	CINETICA QUIMICA	60
IX	COMPUESTOS DE COORDINACION	65
X	DESARROLLO EXPERIMENTAL	75
XI	RESULTADOS: ANALISIS Y DISCUSION	90
XII	CONCLUSIONES	180
XIII	BIBLIOGRAFIA	183

Cd. Universitaria, D.F., Octubre del 2000

RESUMEN

El objetivo principal de este proyecto de tesis doctoral es:

- ❖ comprobar la formación del carboxilato de cobalto III a partir de una reacción de neutralización de poli(ácido acrílico) acuoso con un óxido trivalente (óxido de cobalto III) o bien, una reacción producida por la formación de enlaces complejos de hidrógeno usando una solución acuosa de PAA y una sal inorgánica (fluoruro de cobalto III).

Técnicas de polimerización por radicales libres, de espectroscopia de infrarrojo, y de viscosimetría en solución fueron usadas para lograr uno de los objetivos particulares: la síntesis y caracterización del poli(ácido acrílico).

Al final del proyecto se puede decir que tanto la reacción del óxido de cobalto III como la reacción del fluoruro de cobalto III, se llevaron a cabo como lo indicaron los estudios de espectroscopia por infrarrojo. Los estudios de viscosimetría en disoluciones acuosas y orgánicas garantizaban que el polímero sintetizado se comportaría mejor en sistemas acuosos que en sistemas orgánicos.

El nuevo material es un cemento polielectrolítico que representa no solamente una mezcla física de ingredientes sino una reacción de neutralización entre la fase ácida representada por el poli(ácido acrílico), PAA, y la fase básica representada por el óxido de cobalto III y el fluoruro de cobalto III. Estudios en Química Inorgánica de Coordinación presentan la estructura del compuesto polielectrolito, el poli(acrilato de cobalto III); esta estructura concuerda con una forma octaédrica donde el cobalto está en el centro y está unido a seis ligandos de iones poli(carboxilato). De acuerdo con esta representación su número de coordinación es 6.

Existía la incertidumbre sobre si el CoF_3 , una sal neutra del HF, produciría el poli(carboxilato). Si la mezcla se hubiese hecho mezclando el PAA en polvo con polvo de CoF_3 , la reacción no hubiera

tenido éxito; pero al hacer la mezcla con el PAA en disolución acuosa, la conversión en primer lugar del CoF_3 a $\text{Co}(\text{OH})_3$, permitió la reacción de neutralización lo que hace que el mecanismo de obtención de este cemento, consista de una serie de reacciones ácido-base que dan por resultado la unión de cationes trivalentes con grupos ionizados carboxilos y así obtener una matriz hidrofílica entrecruzada. Todo esto lleva a que el Co^{+3} a través del CoF_3 , si tiene el potencial para unir tres cadenas y formar cementos. Existe fuerte evidencia de que el cemento de poli(acrilato de cobalto III) a partir del fluoruro de cobalto III, es una estructura bidentada puente ya que hay una relación entre las frecuencias de las bandas asimétrica y simétrica del grupo carboxilato. Lo que es un hecho claro es que la estructura monodentada no es posible pues la diferencia de frecuencias es menor que la diferencia de frecuencias de la sal sódica de PAA.

Con el Co_3O_4 también se logró la conversión a una matriz hidrofílica entrecruzada, pero cabe aclarar que este óxido de cobalto III en realidad es una mezcla de óxido de cobalto II y óxido de cobalto III, por lo que no se podría asegurar cuánto Co^{+3} actuó en la formación de la matriz. En este cemento también se presenta la posibilidad de la estructura bidentada puente por las mismas causas que la obtenida a partir del ion fluoruro.

Hay mucha información acerca de reacciones de neutralización de diferentes cationes que van desde los monovalentes hasta los trivalentes, pasando por los divalentes con soluciones acuosas de PAA pero con pesos moleculares viscosimétricos mayores a 90,000 g/mol. El proyecto usó una solución de PAA con un peso molecular viscosimétrico de 8,000 g/mol esto para iniciar la auscultación del campo de aplicación de este nuevo cemento que en principio será la odontología sin dejar de perder el punto de vista puramente científico. Los resultados de los pesos moleculares viscosimétricos calculados y de la caracterización termodinámica fueron presentados en el XIII Coloquio Anual de Termodinámica de septiembre de 1998. El análisis de los parámetros moleculares calculados para los diferentes polímeros obtenidos está próximo a aparecer en Intern. J. Polymeric Mater.

Desafortunadamente la reacción de neutralización en ninguno de los dos casos es total, ya que existe polímero presente en el material formado como lo indican los estudios de infrarrojo. Esto podría llevar a la conclusión de que la reacción se lleva a cabo únicamente sobre la superficie de los polvos formando una capa de poli(carboxilato) que el PAA no puede penetrar para continuar neutralizando el óxido o el fluoruro.

Los estudios de este nuevo cemento apenas iniciaron, falta mucho por hacer para encontrar la o las aplicaciones adecuadas. Uno de los estudios sería usar análisis térmico para evaluar la estabilidad térmica y conocer más acerca del material; otro estudio sería hacer evaluaciones mecánicas a través de relajación de esfuerzos y propiedades mecánicas, para determinar con mayor precisión la estructura del poli(carboxilato) de cobalto III apoyados con estudios de NMR, Rayos X, ESR, mediciones de momentos dipolares o magnéticos. Por otra parte no se debe perder de vista la característica magnética del cobalto que puede ser aprovechada.

ABSTRACT

The main goal of this doctoral thesis was:

to prove the formation of the cobalt(III) poly(acrylate) starting from a neutralization reaction between poly(acrylic acid) and cobalt(III) oxide or a neutralization reaction between poly(acrylic acid) and cobalt trifluoride.

Free radical polymerization, infrared spectroscopy studies and measurements in solution viscosimetry were used in order to obtain a particular goal: synthesis and characterization of poly(acrylic acid).

At the end of the project, I could claimed that the reaction of the cobalt(III) oxide and the reaction of the cobalt trifluoride were carried out. Studies of infra-red spectroscopy indicated its. Solution viscosimetry studies in aqua and organic solutions, assured that the polymer would behave better in aqua systems that in no-aqua systems.

The new material was a polyelectrolyte cement which represents no one physical blend of ingredients but a reaction of neutralization between acid phase of the poly(acrylic acid) and basic phase (cobaltic oxide or cobalt trifluoride).

Coordination Chemistry introduced the structure of two polyelectrolyte compounds. The structures agree with a octahedral geometry where cobalt is in the core and six ligands (polycarboxylate ions) are bonded him. This representation shows a coordination number of 6.

This project used a poly(acrylic acid) solutions with viscosimetric molecular weight of 8000 *g/mol*, this molecular weight was used in order to begin the auscultation of the application fields of new cement; in principle will be dentistry without missing the view scientific point.

Thermodynamic characterization was presented in XIII Coloquio Anual de Termodinámica at September, 1998; a complete study about molecular parameters will appear in Intern. J. Polymeric Mater.

I. INTRODUCCION

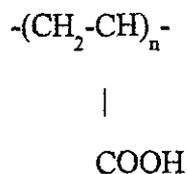
Un electrolito puede ser descrito como una sustancia que conduce una corriente eléctrica como resultado de su disociación en iones.⁽¹⁰⁾ Los electrolitos más comunes son los ácidos, las bases y las sales que normalmente se ionizan en soluciones de diferentes tipos de disolventes. Muchos trabajos en soluciones en equilibrio relacionan la interacción de iones metálicos con ligandos simples. Sin embargo, una área de crecimiento importante es la interacción de iones metálicos con ligandos poliméricos tanto naturales (proteínas) como sintetizados por el hombre. Siempre se ha conocido que hay dos mecanismos para el enlace de los "contra-iones" con los iones poliméricos: una interacción física, esencialmente electrostática, y una interacción química que involucra la formación de enlaces covalentes similares a los formados en los complejos ligando-metal. Medir las propiedades de esos compuestos puede ser bastante difícil debido a las muchas técnicas experimentales que hay para medir ambas interacciones al mismo tiempo, y por la escasa intensidad para la detección de las interacciones físicas que difieren de un sistema a otro. Muchos de los datos cuantitativos de enlaces metal-polielectrolito han sido determinados usando calorimetría o potenciometría y en recientes desarrollos, por espectroscopia infrarroja y Raman. Datos estructurales de polímeros iónicos se han acumulado desde hace años.^(51,52,53) Varios métodos analíticos se han aplicado para describir la estructura; incluyen rayos X de ángulo pequeño, dispersión de neutrones de ángulo pequeño, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia infrarroja, Raman o Mossbauer y medidas directas de propiedades mecánicas y propiedades dieléctricas. Los rayos X de ángulo pequeño^(54,55,56) y la dispersión de neutrones^(57,58) han mostrado el estado de agregación de los polímeros iónicos. La microscopía electrónica es la mejor técnica para demostrar la presencia de regiones iónicas en sistemas de ionómeros. Varios estudios han mostrado que grandes cambios estructurales ocurren en sistemas de ácidos poliméricos neutralizados.^(55,59-61) Por lo que, los aspectos cuantitativos del tamaño del agregado iónico no son determinantes. Otros estudios han empleado espectroscopia Raman para caracterizar el grado de agregación del ion.⁽⁶³⁻⁶⁴⁾ Se han propuesto varios modelos para la agregación

iónica.^(51,52,65) Unos asumen que los agregados y los grupos ácidos están homogéneamente dispersados en una fase amorfa⁽⁶⁶⁾ y se limita la agregación iónica a un máximo de seis o siete grupos iónicos.

Un polielectrolito⁽¹⁰⁾ es entonces, una macromolécula que presenta grupos ionizables a lo largo de su cadena principal. Estos materiales no son ajenos a la naturaleza dado que muchos materiales biológicos como la goma arábiga, el agar y las proteínas pertenecen a esta familia. Entre los polielectrolitos sintetizados, el poli(ácido acrílico) y muchas sustancias producidas a partir de ácidos grasos, son ejemplos típicos. El campo de los polielectrolitos representa en sí, una fascinante área de problemas fisicoquímicos. Por ejemplo, se conoce que las propiedades de conformación de éstos en soluciones acuosas dependen fuertemente de la naturaleza y del número de iones que existen en la cadena; otro ejemplo de su complejidad es la viscosidad en una solución acuosa ya que depende de la concentración, del grado de ionización, de la resistencia iónica de las sales presentes, del peso molecular, de la temperatura y de la rapidez de corte. La ecuación de Mark-Houwink es usada para algunos polielectrolitos, donde la viscosidad intrínseca puede ser calculada pero las constantes de la ecuación presentan un comportamiento complejo por lo mencionado anteriormente. Estas consideraciones son de vital importancia no solamente cuando los polielectrolitos son usados como agentes reológicos para procesamiento de cerámicos sino también cuando nuevos materiales son preparados a partir de éstos.

Uno de los ejemplos más simples de polielectrolitos son los llamados polímeros carboxílicos que contienen el grupo carboxilo (-COOH) unido a un grupo alquilo (R-COOH) o a un grupo arilo (Ar-COOH) dando origen a un poli(ácido) orgánico. Los ácidos policarboxílicos son débiles en comparación con los ácidos inorgánicos como el sulfúrico o el nítrico; sin embargo, son fuertes en comparación con los ácidos orgánicos derivados de los alcoholes.

En términos generales, el comportamiento químico de estas sustancias está determinado por el grupo funcional ácido (-COOH), constituido por el grupo carbonilo (C=O) y por el grupo hidroxilo (-OH), ya que es susceptible de reaccionar como consecuencia de la pérdida de un protón (H^{+1}) y su sustitución por otro grupo. Un ejemplo de poli(ácido) carboxílico es el poli(ácido acrílico) - PAA-:^(10,67)



que es un polímero soluble en agua, alcoholes, etilenglicol, etc; e insoluble en compuestos no polares como el cloroformo, hidrocarburos aromáticos, etc. El grado de atacticidad influye en el grado de solubilidad del PAA: el isotáctico y el sindiotáctico son mucho menos solubles que el atáctico.

Las reacciones conducidas en soluciones homogéneas, permiten la neutralización directa de un ácido funcional con lo que se obtienen materiales entrecruzados que tienen propiedades muy diferentes a las del polielectrolito. Las sales de los polielectrolitos logrados por esta técnica son polímeros iónicos que tienen aplicaciones en varios campos que van desde la medicina y la odontología conocidos como biomateriales hasta el industrial, con la conducción de corriente eléctrica o para aislamiento de la misma. Estas sales se obtienen a partir de la reacción química o entrecruzamiento, de óxidos metálicos o de sales de ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfóricos o de otro tipo, con soluciones acuosas de poli(ácidos). Este tipo de material, pertenece a la clase conocida como reacción ácido-base dado que los componentes son un ácido (el poli(ácido)) y una base (un óxido metálico o una sal orgánica). Cualquier reacción química que permita la formación de un enlace químico puede ser usada para entrecruzar polímeros si los requerimientos de funcionalidad promedio por molécula se consiguen. Esto es, oligómeros y polímeros llevando más

de dos grupos reactivos por cadena pueden ser entrecruzados al reaccionar con agentes reticulantes que lleven dos o más grupos funcionales por molécula.

Polielectrolitos como el poli(ácido acrílico), varios co y terpolímeros del mismo y otros ácidos alquenoicos como el poli(ácido itacónico) o el poli(ácido maléico), han sido usados en soluciones acuosas como los componentes ácidos de cementos poliméricos. El mecanismo de la obtención de este cemento, consiste de una serie de reacciones ácido-base que dan por resultado la unión de cationes divalentes o trivalentes, con grupos ionizados carboxilos y así obtener un alto porcentaje de una matriz hidrofílica entrecruzada. Otros tipos de refuerzos o aditivos ácidos son incorporados para impartir propiedades adicionales. Las propiedades de estas sales se afectan por varias razones que incluyen:

- la composición y el tipo de óxido
- la concentración del poli(ácido) y del óxido
- el tipo y el peso molecular del poli(ácido)
- la proporción poli(ácido)/óxido.

Los polielectrolitos como el poli(ácido acrílico) se han usado en soluciones acuosas que se obtienen a partir de la polimerización del ácido acrílico usando sistemas de iniciación por radicales libres. Los métodos usados abarcan la polimerización en solución acuosa y no acuosa, en suspensión inversa y en emulsión inversa.

En el método de polimerización por emulsión en fase inversa, los polímeros se pueden sintetizar mediante un proceso de polimerización en una fase heterogénea de agua en aceite. Esto involucra la dispersión de una solución acuosa de monómero en una fase continua alifática. Estabilizadores tipo estérico no iónicos se mezclan para que además de intervenir en la polimerización, favorezcan la unión de partículas (coalescencia). La polimerización se inicia con reactivos azo, peróxidos o de tipo óxido-reducción. El sistema debe estar en agitación continua para producir partículas

heterodispersas de agua con polímero hinchado de 0.1 a 10 μ de diámetro mediante un mecanismo de disolución-unión para evitar la formación de coágulos. La primera polimerización agua en aceite se describió en 1962 y fue denominada por Vanderhoff⁽¹⁾ como emulsión inversa en una analogía al proceso aceite en agua, inclusive postuló las micelas inversas, aunque todavía no se descubrían. Algunas patentes también se refieren al purgado de la mezcla de reacción con nitrógeno bajo agitación para quitar el oxígeno e incrementar el grado de polimerización.

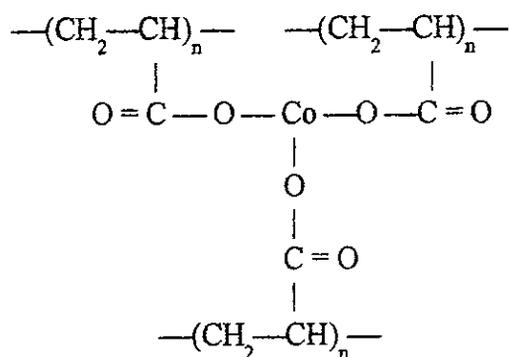
La polimerización en solución es el método más antiguo de polimerización por adición⁽²⁾ y el más usado hoy en día. Muchos polímeros en solución de interés comercial son preparados por polimerización de adición vía radicales libres. Se corren estos procesos en cualquier disolvente (agua o disolvente orgánico) en el que tanto los monómeros y los polímeros son solubles. Las ventajas de la polimerización en solución vía radicales libres sobre la polimerización por emulsión vía radicales libres o por suspensión, incluye la solubilidad del monómero y del polímero así como el control del peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero. La polimerización depende de la solubilidad de los monómeros, iniciadores, agentes de transferencia de cadena y del polímero, en el disolvente. Algunos disolventes son reactivos y sirven para bajar el peso molecular; también sirven como diluyentes, proporcionan viscosidad y controlan y disipan el calor de la polimerización. En un proceso de reflujo se quita calor por enfriamiento así como por evaporación. El efecto Trommsdorff debe tenerse en cuenta.

Ningún modelo ha podido describir adecuadamente la gama de estructuras. La mayoría de sistemas son intermedios entre el agregado homogéneo y la separación de fase del grupo colgante los cuales dependen de la polaridad de la estructura y de la funcionalidad iónica. Por ejemplo, los enlaces entre el poli(ácido acrílico) y Na^{1+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} son completamente iónicos; pero las bandas de absorción de otras interacciones como las del Zn^{2+} , Cu^{1+} , Al^{3+} , La^{3+} y Bi^{3+} muestran evidencia de formación de complejos. Se puede ver que los cationes actúan como entrelazantes iónicos entre las cadenas polianiónicas. Los cationes divalentes (Zn^{2+} y Ca^{2+}) tienen el potencial

para unir dos cadenas de polianiones. Un catión trivalente como el Al^{3+} o el Co^{3+} , tiene el potencial para unir tres cadenas.

Lo que pretende este proyecto es comprobar la formación del carboxilato de cobalto III a partir de una reacción de neutralización del poli(ácido acrílico) acuoso con el óxido de cobalto III o bien, una reacción entre la solución acuosa de PAA y una sal inorgánica (fluoruro de cobalto III).

Se espera que al hacer reaccionar polielectrolitos con óxidos o con sales de metales trivalentes, se obtengan polímeros iónicos con una estructura tipo:



II. ANTECEDENTES

Un polielectrolito es una macromolécula que presenta grupos ionizables a lo largo de la cadena principal. Estos materiales no son ajenos a la Naturaleza pues muchos materiales biológicos como la goma arábiga, el agar o las proteínas pertenecen a esta familia. Entre los polielectrolitos no naturales o sintetizados por el hombre, se encuentran los polímeros del ácido acrílico, del ácido itacónico y muchas sustancias más que se pueden producir a partir de ácidos grasos.

El campo de los polielectrolitos representa interesantes problemas físicoquímicos ya que las propiedades de conformación en soluciones acuosas dependen fuertemente de la naturaleza y del número de iones existentes en la cadena, y a su vez, éstas afectarán otras propiedades del producto final. Los polielectrolitos tienen una posición dentro de la Ciencia de los Materiales entre las que se encuentran la estabilización de coloides, el tratamiento de aguas residuales o la formación de cementos por mencionar algunas aplicaciones.

La producción de precursores y compuestos de polielectrolitos ha sido una área de interés pequeña que no ha trascendido más allá de la comunidad de los biomateriales donde los trabajos en materiales dentales han abierto un nuevo campo en la química y física de los materiales.

Desde la década de los cincuenta, se sabe que el poli(ácido acrílico) conocido con las siglas PAA y sus sales, tienen propiedades adhesivas.⁽³⁾ Esta propiedad permitió el desarrollo de diversos cementos entre los que se encuentran los cementos de polielectrolitos.

Los cementos de polielectrolitos son materiales modernos que tienen propiedades adhesivas y son sintetizados por la reacción entre un poli(ácido alquenoico), típicamente poli(ácido acrílico) en solución acuosa, y un constituyente inorgánico representado por una base catiónica que puede ser un óxido metálico, un mineral de silicato o un vidrio de aluminosilicato. Esta reacción produce un

proceso de entrecruzamiento entre la porción ácida del polielectrolito y la porción básica del constituyente inorgánico.

Existen muchos obstáculos para lograr una adhesión permanente bajo ciertas condiciones. El substrato y la presencia de humedad representan el peor enemigo de la adherencia. Sin embargo en 1968, Dennis Smith⁽³⁾ anunció el nacimiento de un poli(carboxilato) en base al poli(ácido acrílico) y al óxido de zinc para ser usado como cemento dental; a este material le siguió el cemento de ionómero de vidrio en 1969. Estas creaciones demostraron que los materiales a base de poli(ácido acrílico) o poli(ácidos) similares, son adhesivos dentales efectivos. Hoy en día, se sabe que esos materiales forman un enlace permanente al material del diente y no se deteriora con el tiempo.

El fenómeno de adhesión entre el cemento dental y la estructura del diente, se conoce. Las primeras teorías fueron proporcionadas por Smith en 1968 quien especuló, que las cadenas del cemento de poli(acrilato de zinc) formaban un quelato con los iones del calcio contenidos en la hidroxiapatita del diente. Beech⁽³⁾ en 1973, consideró esto improbable y propuso la formación de un anillo de ocho miembros. Wilson⁽³⁾ en 1974 dio énfasis a la importancia del mojado de la superficie del substrato y reemplazó esos enlaces por puentes iónicos de la sal.

Smith propuso que la reacción de formación del cemento a partir de polielectrolitos, se lleva a cabo en varias etapas:

- el ataque del ácido sobre el óxido,
- la migración de iones del óxido hacia la fase acuosa,
- la ionización del poli(ácido) donde se desenrolla la cadena del polímero,
- la interacción entre las cadenas y los cationes del óxido, y
- la gelación para dar como resultado final, el endurecimiento del cemento.

La estructura molecular de los cementos de polielectrolitos se ha examinado en varios artículos usando espectroscopia infrarroja.⁽⁴⁻⁹⁾ El estiramiento asimétrico del ion COO^{-1} de la cadena polimérica, se puede usar para obtener información estructural; si el enlace metal-carboxilato no es completamente iónico se forman complejos de coordinación que pueden ser estudiados a través de los cambios de frecuencia que se presentan en los espectros IR. Las estructuras que normalmente se proponen son:

- completamente iónica,
- puente bidentado,
- unidentado asimétrico y
- quelante bidentado.

La espectroscopia infrarroja no es una técnica que pueda distinguir entre todas estas estructuras cuando se analiza el espectro en forma global pero las bandas asimétricas se pueden usar para distinguir entre el grupo COOH ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$), el enlace iónico COO^{-1} ($\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$) y ciertos complejos de coordinación.

El poli(ácido alquenoico) usado en los cementos de policarboxilato es el poli(ácido acrílico). Este poli(ácido) es preparado por polimerización de radicales libre en soluciones acuosas del ácido acrílico cuya concentración debe mantenerse por debajo del 25% en peso para evitar explosiones. Deben manejarse soluciones acuosas de PAA por debajo del 50% en peso ya que a mayor concentración tienden a gelarse conforme avanza el tiempo debido al bajo incremento en el número de enlaces intermoleculares de hidrógeno.

S. Crisp y colaboradores⁽⁴⁾ en 1976 usaron la espectroscopia infrarroja para estudiar la formación de cementos entre óxidos metálicos y soluciones acuosas de poli(ácido acrílico). Básicamente encontraron que los óxidos de metales divalentes formaban cementos más rápidamente que los óxidos de metales trivalentes. Un intento fue hecho para adquirir información sobre la estructura a

partir de observaciones de los cambios de frecuencia en las bandas de absorción de los grupos carboxilato en los geles metálicos de poliacrilato en relación con aquellos registrados para la forma iónica.

M.A. Moharram⁽⁵⁾ en 1986 estudió la interacción del Cr_2O_3 con el PAA con ayuda de la técnica de espectroscopia infrarroja. Encontró evidencia de que el óxido de cromo reaccionaba con el PAA. Sus estudios probaron que la cantidad de ácido libre depende de la actividad química de los elementos que se agregan para llevar a cabo la reacción de neutralización y apoyado en esos datos, sugiere que la adhesión de cementos de policarboxilato a las aleaciones dentales, puede atribuirse a los grupos residuales de ácido libre en el cemento.

S. M. Rabie⁽⁶⁾ en 1990 estudió la reacción del poli(ácido acrílico) con Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y Tl_2O_3 usando mediciones de infrarrojo. Encontró que los óxidos de hierro y aluminio no reaccionaron, las reacciones del Bi_2O_3 , Cr_2O_3 y del Tl_2O_3 fueron más completas. Encontró que la reactividad entre esos óxidos y el ácido carboxílico era inversamente proporcional al radio de los iones metálicos. Sus resultados dieron fuertes evidencias de que la rapidez de reacción entre algunos de los óxidos y el PAA dependían de la temperatura de reacción; rapidez que es más marcada conforme la temperatura es menor.

H. Hu⁽⁷⁾ en su tesis doctoral trabajó con Nd_2O_3 y CoO(OH) III (hidróxido óxido de cobalto). Usó mediciones de espectroscopia infrarroja para determinar si la reacción se había llevado a cabo y para determinar la estructura molecular lograda. Ambos óxidos reaccionaron con el PAA y la estructura de coordinación más probable para estos compuestos de coordinación, fue la bidentada puente.

A. Wilson y J.W. Nicholson⁽³⁾ comentan en su texto que Hornsby en su tesis doctoral, obtuvo resultados al mezclar PAA con óxidos trivalentes como Al_2O_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 y Y_2O_3 y que fueron

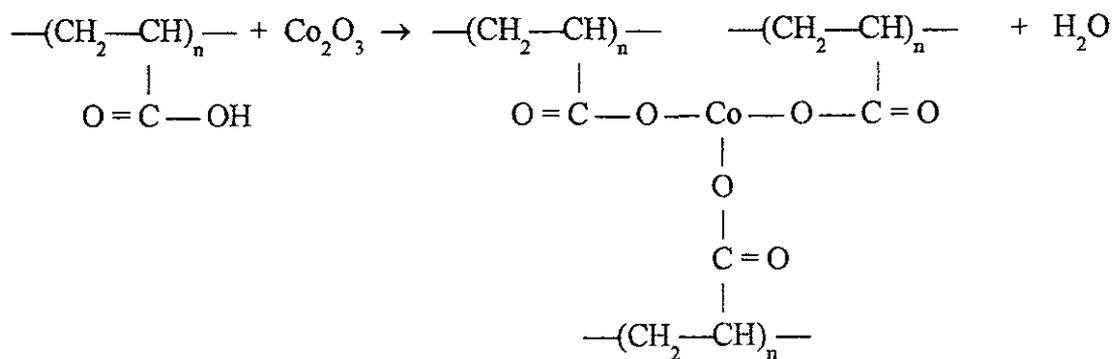
capaces de formar cementos aunque la reacción fue parcial. Hizo la observación de que el B_2O_3 formó un cemento con el PAA pero dado que el B_2O_3 es ácido, una reacción ácido-base no se llevó a cabo; se presume que la formación del cemento se produjo por la formación de enlaces complejos de hidrógeno más que por la formación de una sal.

J.M. Saniger y colaboradores⁽⁸⁾ estudiaron la reacción entre el PAA y Nd_2O_3 con espectroscopia infrarroja para demostrar la existencia de la interacción química entre el poli(ácido carboxílico) y el óxido y de esta forma proponer un arreglo molecular de la sal obtenida. Encontraron que la sal de neodimio reaccionaba con el PAA y se formaban dos posibles estructuras; una bidentada quelante y otra bidentada puente. La evidencia que se formara la bidentada quelante era mayor que la bidentada tipo puente.

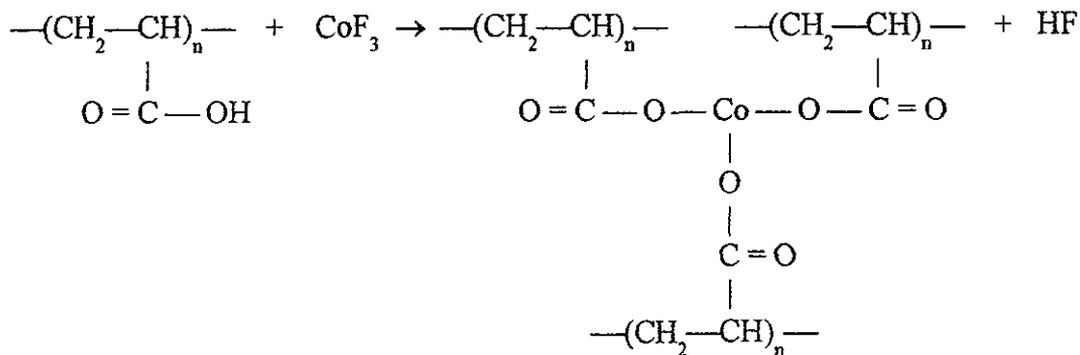
W. Ho-Shing⁽⁹⁾ y colaboradores en 1997, publicaron sus estudios de infrarrojo para evaluar la reacción del PAA con Cr_2O_3 y Al_2O_3 . Factores como la cantidad de óxido, el tiempo de reacción, diferentes tipos de disolventes y la temperatura de reacción, fueron evaluados para derivar las condiciones óptimas de las reacciones. Ambos óxidos reaccionaron, en contraposición con los resultados de Rabie donde el Al_2O_3 no reaccionaba. La reactividad de la reacción se incrementó al usar disolventes hidrofílicos particularmente agua y metanol; la reactividad en metanol fue mayor que en agua. Además, la rapidez de reacción aumentó cuando la temperatura disminuyó coincidiendo con los resultados de Rabie; también la rapidez de reacción fue proporcional a los valores de pH de las soluciones acuosas de los óxidos metálicos. Encontraron que las reacciones de ambos óxidos no fueron totales y además fueron lentas; sin embargo, el aluminio reaccionó más rápido que el cromo. Estos resultados contradicen los obtenidos por Rabie que indican que la reactividad metálica es inversamente proporcional al radio del ion metálico, más bien dependen de la concentración de iones H^{+1} en los disolventes pues la reacción se lleva a cabo es una reacción ácido-base y los valores de pH de las disoluciones acuosas del aluminio y del cromo fueron de 8.0

y 7.9 respectivamente, con lo que la reactividad de la reacción fue proporcional al pH de la disolución y no proporcional al tamaño del radio iónico.

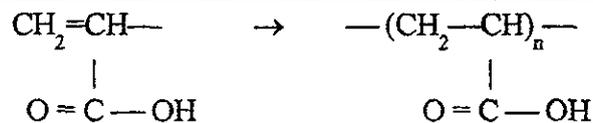
Sobre la base de estos antecedentes, este proyecto de investigación pretende explicar la existencia de la reacción de entrecruzamiento al neutralizar el grupo ácido del polímero mediante la adición de una sal básica de Cobalto III:



o bien, formar enlaces complejos de hidrógeno mediante la adición de una sal fluorada de cobalto III mediante la siguiente reacción:



Para lograr el objetivo general, es necesario sintetizar el poli(ácido acrílico) a partir de la reacción de polimerización por radicales libres del ácido acrílico:



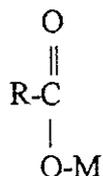
El polímero deberá tener un peso molecular viscosimétrico entre 7,000 y 25,000 g/mol. Se usaran mediciones de viscosidad y pesos moleculares calculados, para determinar los parámetros moleculares que permitan explicar en qué forma afectan éstos a la reacción de entrecruzamiento. Hay sólidos “insolubles” en medio acuoso o no-acuoso, esa insolubilidad no es total ya que siempre existe una porción soluble como lo indican los productos de solubilidad de los sólidos y explicaría porque óxidos como el de aluminio o el de cromo entre otros usados, dieron reacciones parciales en los estudios realizados entre 1976 y 1997. La Serie Electromotriz o Electroquímica es la llave para explicar por qué con respecto al tiempo, tarda la reacción en llevarse a cabo; hay metales que fácilmente se oxidan, es decir, reaccionan vigorosamente con el agua y con los ácidos, mientras que otros reaccionan lentamente lo que indica de alguna manera, la tendencia a formar iones positivos a diferente velocidad. Esto último lleva a que desde el punto de vista termodinámico, si el cambio de Energía Libre de Gibbs es menor a cero no implica necesariamente que se produzca una reacción rápidamente o con velocidad observable.

Para estudiar la reacción de reticulación propuesta, la técnica de espectroscopia por análisis infrarrojo permitirá:

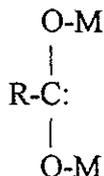
- Primero, determinar si el compuesto sintetizado es el polímero deseado mediante la determinación de las bandas características de los grupos policarboxílicos;
- Segundo, ayudar a determinar si existe la reacción de entrecruzamiento mediante la determinación de las bandas características de las sales de poli(ácidos carboxílicos);
- Tercero, estudiar la velocidad de reacción de formación del cemento con el elemento cobalto y establecer los mecanismos de las variaciones de la concentración de los reactivos y de los productos con respecto al tiempo,

- Cuarto, predecir la posible o posibles, estructuras de la sal obtenida de poli(acrilato) de cobalto III, sin descartar que pueda existir una reducción del cation Co^{+3} a Co^{+2} por el hecho de reaccionar en medios acuosos.

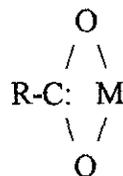
Al formarse las sales metálicas de un ácido carboxílico, los cationes metálicos se pueden coordinar al ion carboxilato. Las posibles estructuras que se esperan son:



monodentada



bidentada puente



quelato

III. OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es explicar la existencia de la reacción de entrecruzamiento de un polímero soluble en agua neutralizado con un óxido o con una sal de cobalto III, adoptando la hipótesis de que los iones de cobalto III reaccionarán con la parte ácida del poli(ácido alquenoico).

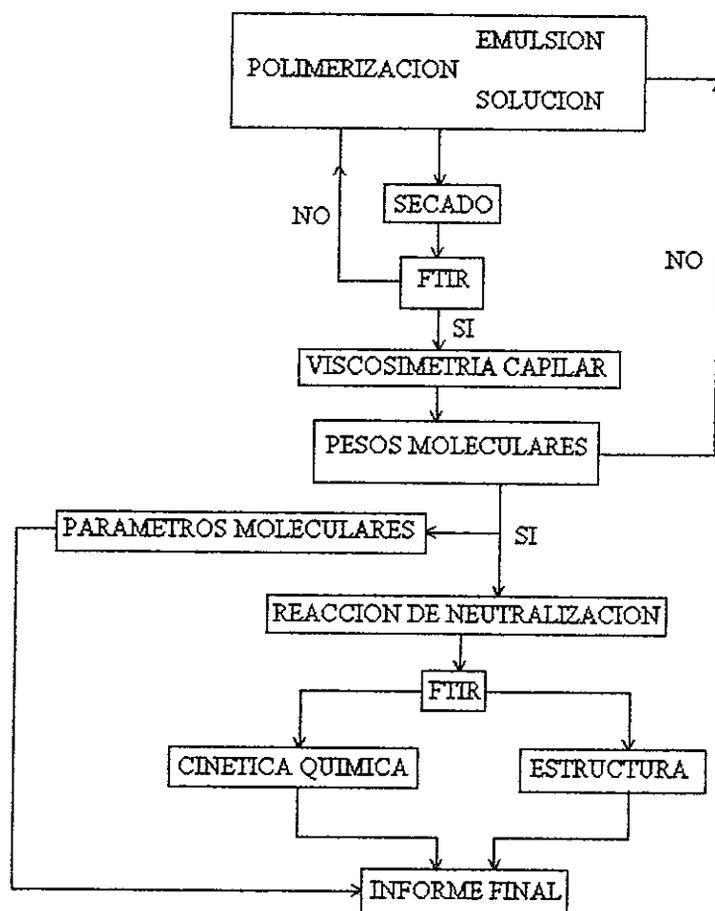
El objetivo principal lleva a buscar los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar un polímero soluble en agua, el poli(ácido acrílico) o PAA, para obtener pesos moleculares viscosimétricos entre 7,000 y 25,000 g/mol mediante polimerización vía radicales libres, de un ácido alquenoico (ácido acrílico) que permitirá obtener soluciones acuosas de viscosidad y pesos moleculares controlados. Esto último se pretende lograrlo al controlar las concentraciones de iniciador, la temperatura y el tiempo de polimerización.
- Determinar los pesos moleculares viscosimétricos mediante la técnica de viscosimetría capilar y la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada usando condiciones perturbadas y no perturbadas.
- Calcular las dimensiones moleculares. Varias propiedades macromoleculares dependen de la conformación, es decir, de la disposición geométrica que forman las cadenas sobre todo en soluciones.
- Efectuar la reacción de entrecruzamiento mediante la reacción del poli(ácido acrílico) con un compuesto catiónico (óxido de cobalto III y fluoruro de cobalto III). Diferentes relaciones de polímero acuoso-óxido y polímero acuoso-sal inorgánica, serán evaluadas.
- Evaluar la constante de reacción de neutralización usando la técnica de espectroscopia IR usando la intensidad de los picos característicos de los grupos funcionales que se modificarán conforme el tiempo de reacción avance, lo que permitirá usar ecuaciones de cinética química para lograr este fin.
- Proponer la estructura de la sal entrecruzada usando las mediciones de intensidad de picos característicos de los productos y de los reactivos de la reacción de entrecruzamiento.

IV. METODOLOGIA DE EXPERIMENTACION

El proyecto pretende explicar la existencia de la reacción de entrecruzamiento de un polímero soluble en agua neutralizado con un óxido o con una sal de cobalto III para lo cual se tiene que hacer una reacción de polimerización, identificar el polímero, secar el polímero, determinar el peso molecular viscosimétrico, realizar las reacciones de neutralización, identificar las sales, y obtener valores de frecuencia e intensidad para determinar la estructura y la cinética de reacción.

El siguiente diagrama será usado:



V. POLIMERIZACION EN EMULSION FASE INVERSA Y EN SOLUCION

El término polímero, es un vocablo descriptivo que denota una gran molécula hecha de muchas moléculas pequeñas denominadas meros. Existen muchas clasificaciones de polímeros y generalmente se refieren a características como: el mecanismo de la síntesis, el flujo térmico o cualidades estructurales.⁽¹¹⁾

Las clasificaciones erigidas en el mecanismo de la síntesis, regresan a los días de cuando pequeñas moléculas de derivados eran retiradas de los polímeros por condensación durante la reacción; mientras que en los polímeros por adición, se agregaban monómeros para el crecimiento de la cadena sin derivados. Algunos polímeros por condensación para la industria son la celulosa, el nylon y el poliéster. Los polímeros por adición abarcan a los acrílicos, hules: de nitrilo o de butadieno-estireno, y a los vinilos.

Los puristas llaman al mecanismo usado en los polímeros por condensación, mecanismo por crecimiento debido a que la cinética controla el crecimiento del polímero y su peso molecular. En los polímeros de crecimiento por pasos, puede agregarse una unidad monomérica a cualquier cadena durante la reacción, sin restricción de la reactividad. Esta síntesis adquirió el nombre de crecimiento por cadena. Esta definición no es conveniente para la industria polimérica porque los polímeros por emulsión normalmente son de adición o de crecimiento de cadenas.

Otro sistema de clasificación de polímeros está basado en la síntesis o proceso de polimerización:

- Polimerización en masa: el monómero y el iniciador están presentes; sistema 100% reactivo.
- Polimerización en solución: el monómero, iniciador y otros componentes se disuelven en un disolvente.

-
- Polimerización en dispersión: el monómero, el iniciador y otros componentes son dispersados en un no-disolvente, dando por resultado una dispersión inestable de partículas de tamaño grande de polímero.
 - Polimerización en emulsión: un agente surfactante es añadido a un proceso de dispersión, produciendo un sistema coloidal estable de partículas de polímero de tamaño pequeño.

a) POLIMERIZACION EN EMULSION.

La polimerización en emulsión es un proceso en donde el monómero es convertido, mediante una reacción de radicales libres, en una dispersión estable de partículas de polímero de diámetro menor a $1\ \mu$.^(12,13) Se puede clasificar en dos grupos distintos según el uso último del producto obtenido llamado látex. En unos procesos, el látex es un producto intermedio que más tarde se coagula para dar un polímero en masa como el policloruro de vinilo, el acrilobutadieno-estireno, el estirenobutadieno o el neopreno. El otro grupo lo usa directamente como producto final, por ejemplo el polivinilacetato o el poliacrilato de etilo. A pesar de la importancia económica de estos procesos y de que esta polimerización se ha llevado a cabo desde 1926, el comportamiento no está bien entendido.

Los ingredientes típicos incluyen al agua, los monómeros, el emulsificante y el iniciador. Puede haber cantidades pequeñas de agentes de transferencia u otros aditivos.

El emulsificante se usa para formar micelas (de aproximadamente $100\ \text{Å}$) que contienen al monómero solubilizado. El iniciador genera radicales libres en las micelas y los convierte en partículas de polímero en crecimiento, hinchadas con monómero y estabilizadas por el emulsificante. En las primeras fases del proceso en un reactor agitado, el monómero está presente en forma de gotas emulsificadas (1 a $10\ \mu$ de tamaño) y la reacción se produce principalmente, en las nuevas partículas del polímero formado. A medida que la reacción avanza, más micelas son formadas y se requiere de más emulsificante para estabilizar las partículas del polímero en crecimiento hasta que las micelas desaparezcan. Las gotas del monómero actúan como un depósito debido a que proporcionan al monómero, el sitio de reacción por difusión a través de la fase continua esto provoca que las partículas continúen creciendo a expensas del monómero absorbido en ellos hasta agotar las gotas de monómero. En las últimas fases de la reacción, sólo las partículas

de polímero hinchadas de monómero estabilizadas, quedan y la reacción continúa para consumir el monómero absorbido en esas partículas.

La clasificación usada para distinguir las fases diferentes durante la polimerización, refiere a una nucleación heterogénea como intervalo I (hasta el punto donde las micelas desaparecen), al crecimiento como intervalo II (hasta que las gotas del monómero desaparecen) y a la fase final como intervalo III. Este cuadro muy general del proceso, no proporciona ninguna interpretación para el mecanismo de formación de la partícula ni para la movilidad del radical libre en las partículas crecientes ni para otros fenómenos observados, que todavía son sujetos de controversia. Dimitratos⁽¹²⁾ comenta que Harkins fue el primero en postular un mecanismo cualitativo que presentaba:

- la descomposición del iniciador en radicales libres en la fase acuosa,
- la entrada de los radicales en las micelas hinchadas de monómero para formar las partículas de polímero,
- el crecimiento del polímero por la reacción de propagación del monómero absorbido y de las moléculas del emulsificante adsorbido en la superficie de las partículas crecientes de la fase acuosa.

Así, las micelas emulsificadas y las gotas desaparecen y suministran las partículas de polímero que son el sitio principal de la polimerización. La formación de la partícula cesa cuando la micela desaparece y después de que las partículas de iniciación crecen hasta que otro radical entra a terminar la reacción y continua creciendo hasta que un tercer radical entra.

El estudio de Dimitratos⁽¹²⁾ también comenta que Smith y Smith-Ewart trataron el anterior mecanismo de una forma más cuantitativa. Derivaron correlaciones para el número de partículas de polímero formado al final del intervalo I y consideraron tres casos límite para su balance de radicales. Modificaciones y extensiones del trabajo original de Smith-Ewart se pueden encontrar

en los repases extensivos de Gerrens, Van der Hoff y Vanderhoff que comenta Dimitratos. La validez de la teoría de Harkins y Smith-Ewart ha sido discutida fuertemente, sobre todo para monómeros solubles en agua. Otro mecanismo de la nucleación fuera de las micelas (nucleación homogénea) fue propuesta por Priest, Jacobi, Patsiga, Roe, Fitch y Tsai y comentados por Dimitratos; según ellos, la nucleación ocurre por precipitación de cadenas oligoméricas formadas por adición de monómero en la fase acuosa. Los radicales generados en la fase acuosa crecen hasta una longitud crítica, en la que ya no son solubles en esa fase, y precipitan. Los oligoradicales precipitados adsorben emulsificante y monómero para formar nuevas partículas que pueden ser estabilizadas o coaguladas con otras de oligoradicales en crecimiento.

Las polimerizaciones en emulsión pueden ser catalogadas como polimerizaciones heterogéneas debido a las diferencias de solubilidad de las fases involucradas en la reacción.

Existen cuatro tipos de emulsiones:

- macroemulsión,
- microemulsión,
- macroemulsión inversa y
- microemulsión inversa.

Se aplican dos criterios para hacer esta clasificación; la tensión superficial y la estabilidad crítica. La tensión superficial. En las emulsiones se presenta un gradiente de fuerzas entre la fase orgánica, el emulsificante y la fase acuosa. Básicamente es una diferencia entre tensiones superficiales de los compuestos involucrados. Si el gradiente de la fuerza es mayor que cero, un sistema aceite en agua se forma mientras que si el gradiente es negativo o menor que cero, un agua en aceite se produce dando lugar a un sistema inverso. La estabilidad crítica representa la concentración crítica del emulsificante (CEC) y da la formación de una macroemulsión cinéticamente estable.⁽¹⁴⁾ Si aumenta la concentración del emulsificante más allá de este valor se puede lograr la estabilidad.⁽¹⁵⁾

Esta clasificación incluye otros sistemas que están por debajo de la concentración crítica en donde las micelas existen (concentración crítica micelar, CMC).

La polimerización en emulsión, en miniemulsión y recientemente, en microemulsión, es un proceso que producen partículas poliméricas de pesos moleculares entre 100,000 y 10,000,000 g/mol, con dimensiones entre 10 y 1,000 nanómetros, dispersadas en medios acuosos o no-acuosos. En este proceso, rápidas velocidades de reacción y grandes pesos moleculares se pueden alcanzar simultáneamente porque los radicales libres que comienzan y propagan la reacción son aislados en sitios pequeños. La polimerización en microemulsión ha sido activada con monómeros en dominios continuos o en dominios dispersos.

La polimerización en microemulsión de aceite en agua tiene ventajas sobre la polimerización en emulsión. Las emulsiones son turbias y opacas, las microemulsiones son transparentes o translúcidas y particularmente satisfactorias para reacciones fotoquímicas. La polimerización en microemulsión también permite la preparación de microlátex estable monodisperso conteniendo partículas de orden de magnitud más pequeñas que las producidas por la polimerización en emulsión. Un inconveniente de la polimerización en microemulsión, sin embargo, es la gran cantidad de surfactante requerida para la formación de la microemulsión.

Aunque en ambas polimerizaciones, emulsión y microemulsión, se pueden producir partículas poliméricas con velocidades de reacción rápidas y pesos moleculares grandes dispersados en medios acuosos, sus cinéticas difieren.

Como se dijo anteriormente, en la polimerización en emulsión se pueden identificar tres intervalos durante la reacción.

En el intervalo I, se generan partículas y la rapidez de polimerización aumenta con el tiempo, así como el número de partículas. La terminación de este intervalo es señalado por la desaparición de micelas y de la adsorción casi completa del surfactante en la superficie de crecimiento de la partícula que normalmente se produce a conversiones entre el 2 y el 15%.

En el intervalo II, intervalo de propagación, la reacción procede en las partículas de monómero hinchado mientras se mantiene la concentración del monómero en un nivel de saturación por difusión del mismo en la fase acuosa. La concentración del monómero en la fase acuosa es mantenida por las gotas emulsificadas. En este intervalo, la rapidez de reacción permanece constante, aunque podría aumentar ligeramente debido al gel o efecto Trommsdorff.⁽¹³⁾ El intervalo de propagación acaba cuando todas las gotas emulsificadas se consumen.

En el intervalo III (terminación), la rapidez de reacción disminuye porque la concentración de monómero residual en las partículas reaccionantes, disminuye hasta que está todo vacío, o hasta que la temperatura de transición vítrea de la mezcla monómero-polímero se iguala con la temperatura de reacción y se inmovilizan las moléculas del monómero.

En la polimerización en microemulsión sólo se observan dos intervalos. En el intervalo 1, la rapidez de polimerización aumenta con el tiempo porque el número de sitios de propagación aumenta. Durante este intervalo, el transporte difusivo de monómero de gotas no iniciadas mantiene una concentración constante de monómero en las partículas crecientes. La nucleación termina cuando todas las gotas de la microemulsión han desaparecido por agotamiento del polímero o por difusión del monómero a las partículas del monómero hinchado reaccionante.

Una vez que las gotas no iniciadas desaparecen, la rapidez de reacción baja (intervalo 2) porque la concentración de monómero dentro de cada partícula, disminuye conforme la reacción avanza.

Ningún período constante de la rapidez ni el efecto gel, es observado en la polimerización en microemulsión.

Independientemente del mecanismo de la cinética, estos dos procesos se han observado en la polimerización de monómeros insolubles en agua (estireno, butilmetacrilato) y en monómeros solubles en agua (metilmetacrílico, metacrilato de tetrahidrofurfurilo) y podría ser una característica general de la polimerización en microemulsión aceite en agua.

La mayor parte del monómero en la polimerización en emulsión está en las gotas emulsificadas, que solamente intervienen como una fuente de monómero. La concentración inicial del monómero tiene alguna o ninguna influencia, en la rapidez de reacción en el proceso. En la polimerización en microemulsión, tanto la rapidez de reacción y la conversión, aumentan con el incremento de la concentración del monómero. El aumento en la rapidez de polimerización es debido al aumento de la concentración del monómero. El látex obtenido por polimerización en microemulsión es estable aun después de dos años de almacenamiento; es color azul y transparente a bajo contenido de monómero pero su turbiedad aumenta con la concentración del monómero y se vuelve translúcido a concentraciones de monómero altas. El peso molecular y el tamaño de partícula también dependen de la concentración inicial de monómero. Ambos parámetros aumentan cuando la concentración de monómero en la microemulsión, aumenta.

Las velocidades de reacción son más rápidas con el aumento de temperatura para polimerizaciones que usan iniciadores solubles e insolubles en agua, porque la rapidez de descomposición del iniciador crece rápidamente con la temperatura. La conversión final también aumenta con el incremento de las temperaturas ya que la movilidad de las macromoléculas aumenta con la temperatura, sobre todo cuando la temperatura de reacción excede a la temperatura de transición vítrea de la mezcla polímero-monómero en los sitios de reacción.

El látex final que va de un tono azul transparente a opaco translúcido, depende de la temperatura y de la concentración del iniciador. Se producen muestras más opacas a más bajas temperaturas de reacción porque las partículas finales son más grandes como resultado de las bajas velocidades de polimerización.

La rapidez de polimerización en sistemas de microemulsión es sensible al tipo y concentración del iniciador y del surfactante. Esto es el resultado del flujo más grande de radicales libres en micelas hinchadas.

b) POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN EN FASE INVERSA.

En una polimerización en emulsión, miniemulsión o microemulsión, se emulsiona un monómero hidrofóbico en agua usando un emulsificante tipo aceite en agua y se polimeriza usando un iniciador soluble en agua. El monómero hidrofóbico aparece en las gotas de la emulsión, en la fase acuosa como moléculas del soluto, y en las micelas emulsificadas como moléculas solubilizadas; la mayor parte del monómero está en las gotas de la emulsión. El emulsificante aparece en la interfase aceite-agua, en la fase acuosa como moléculas del soluto, y en las micelas; la mayor parte del emulsificante está en las micelas. Los primeros radicales libres se generan en la fase acuosa y migran a la interfase monómero-agua. Como la superficie total de las micelas es mayor en comparación con la superficie de las gotas del monómero, la probabilidad de que el radical difundido entre a una micela en lugar de una gota, es mayor. La iniciación de la polimerización en una micela conteniendo monómero lo transforma en una partícula hinchada de polímero-monómero antes que el radical del polímero inicial, se termine. La rápida propagación de la cadena es sostenida por la difusión del monómero de las gotas y de las micelas vecinas que no han capturado un radical. Este proceso continúa hasta que las micelas se convierten en partículas de polímero-monómero hinchadas, o liberen su monómero y emulsificante a un radical vecino. La desaparición de las micelas marca el fin de la fase 1, fase de iniciación de la partícula. En la fase 2, etapa de crecimiento, no se forman partículas nuevas.

En la polimerización en emulsión en fase inversa, se emulsiona una solución acuosa de un monómero hidrofílico en una fase continua hidrofóbica usando un emulsificante tipo agua en aceite. Se comienza la polimerización con iniciadores solubles en aceite o en agua. La formación de micelas es incierta. La parte hidrofílica de la molécula del emulsificante se orienta hacia la fase dispersa hidrofílica y la parte hidrofóbica hacia la fase continua hidrofóbica. La iniciación de polimerización procede por un mecanismo análogo al del sistema convencional y se generan partículas submicroscópicas de polímero hidrofílico hinchado en la fase continua del aceite.⁽¹⁾ En

látex convencional, la estabilidad coloidal de las partículas se debe al predominio de fuerzas electrostáticas de repulsión por encima de las fuerzas de atracción de London-Van der Waal. Estas fuerzas electrostáticas de repulsión resultan de la doble capa eléctrica formada por los iones adsorbidos del emulsificante en la superficie de la partícula de polímero hidrofóbico y los contraiones de la fase acuosa. Las fuerzas de atracción de London-Van der Waal son más fuertes cuando la distancia partícula-partícula es muy pequeña. Por consiguiente, en más colisiones partícula-partícula, las partículas se rechazan unas a otras hasta que la distancia partícula-partícula disminuya; originando que las fuerzas de atracción de London-Van der Waal sean predominantes por encima de las fuerzas electrostáticas de repulsión. Así, muchos látex convencionales quedan estables indefinidamente sin estratificación significativa o floculación de las partículas.

En un látex inverso estas fuerzas electrostáticas son bastante diferentes. Para emulsiones agua en aceite, Albers y Overbeek,⁽¹⁾ encontraron que con emulsificantes iónicos, la floculación fue promovida por la gravedad debido a la naturaleza difusa de la doble capa eléctrica relativa a los sistemas aceite en agua y con emulsificantes no iónicos; la floculación no fue prevenida por las cadenas adsorbidas oleofílicas hasta una longitud de 20 Å. Así se puede esperar que látex inversos estratificarán o flocularan más rápidamente que sus contrapartes convencionales.

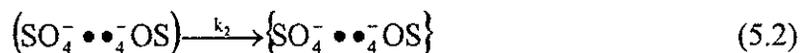
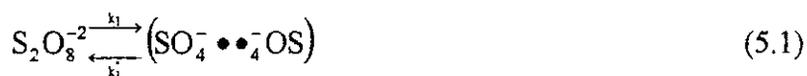
La polimerización en emulsión en fase inversa debe satisfacer otro criterio: la cinética, definida como el número promedio de macroradicales por partícula (\bar{N}), que no deberá ser significativamente mayor a 1 (Smith-Ewart caso I o II). Si \bar{N} es grande, del orden de 10, se considera cinéticamente un sistema de polimerización en suspensión.

El mecanismo de polimerización de la emulsión inversa es complicado por la naturaleza química del emulsificante y por la transferencia heterogénea de masa de moléculas pequeñas.⁽¹⁶⁾ Particularmente cuando se utiliza el iniciador soluble en aceite, porque las especies de iniciación de cadena deben cruzar el límite interfacial. Uno puede aliviar esas transferencias de masa y la

degradación de la cadena, empleando un iniciador soluble en agua. Sin embargo, éstos no se utilizan en procesos comerciales porque los iniciadores solubles en aceite proporcionan productos más eficaces en aplicaciones como la floculación (alto peso molecular), además de dar una operación más segura en el reactor.

Una estructura híbrida compleja se ha propuesto en el mecanismo de polimerización de monómeros acrílicos solubles en agua iniciados con persulfatos. Este mecanismo involucra enlaces de hidrógeno o electrostáticos, entre el monómero y el iniciador, que permiten su asociación. Esta asociación monómero-iniciador (o monómero hinchado) se descompone vía un donador-aceptor intermedio formado entre una amida, un ácido o un grupo amonio cuaternario y un persulfato. Esto se ha desarrollado en un modelo cinético ($R_p = [M]^a$, donde $a > 1.0$) que explica la alta rapidez con respecto a la concentración del monómero observado en la polimerización de la acrilamida ($a = 1.25$), del ácido acrílico ($a = 1.5$) y en los cationes monoméricos cuaternarios de amonio ($a = 2$).⁽¹⁶⁾

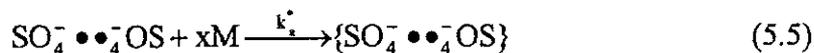
Reacciones del iniciador (formación de la estructura jerárquica) ecuaciones 5.1-5.4:



la estructura compacta es designada por los paréntesis (); los paréntesis { } indican una estructura difusa.

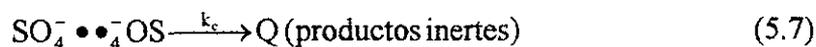
Formación de la estructura del monómero hinchado (asociación) y descomposición:

Asociación (ecuación 5.5):

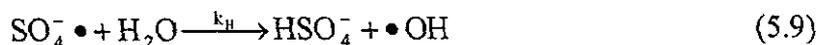


para monómeros aniónicos y no iónicos, $x=1$; para monómeros catiónicos, $x=2$.

Disociación a través de un donador-aceptor intermedio (ecuaciones 5.6 y 5.7).



Iniciación de la cadena (ecuaciones 5.8-5.10):



Propagación (ecuación 5.11):



Transferencia al monómero (ecuación 5.12):



Terminación (ecuación 5.13):



Este mecanismo es esencialmente equivalente a la reacción elemental observada para la polimerización de una solución acuosa con la fase continua orgánica y no teniendo influencia química y sirve principalmente para disipar el calor y reducir la viscosidad lo que permite el control del peso molecular.

c) POLIMERIZACION EN SOLUCION.

La polimerización en solución⁽²⁾ es un método que se lleva a cabo en cualquier disolvente (agua o disolvente orgánico) en el que tanto los monómeros y los polímeros, son solubles lo que permite el control del peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero. Este tipo de polimerización necesita además del monómero y disolventes adecuados, de agentes de transferencia, iniciadores, inhibidores y retardantes.

Iniciadores. Una amplia variedad de fuentes de radicales, llamados iniciadores, está comercialmente disponible. Una disociación homolítica por radiación o por reacción térmica o química, es capaz de producir los radicales para comenzar la polimerización. La solubilidad de los iniciadores, limita los disolventes que se pueden usar. Como con los monómeros, sólo unos son verdaderamente solubles en agua. Reacciones secundarias ocurren frecuentemente, como sucede en el peróxido de benzoilo.

Iniciación óxido-reducción. La iniciación óxido-reducción requiere de menos energía de activación para la descomposición homolítica. Aunque raramente usado en sistemas con disolventes orgánicos, es eficaz en sistemas acuosos donde las sales del metal son fácilmente solubles. Se puede usar peróxido de hidrógeno con metales de transición. Otros métodos de iniciación usan radiación con luz ultravioleta o con rayos X. La iniciación por transferencia de carga se usa en polimerización de baja temperatura.

Propagación. El crecimiento de la cadena requiere una menor energía de activación que la generación del radical. Después de la adición del radical del iniciador, la propagación de la cadena procede rápidamente por adición del monómero, a producir un polímero lineal. La vida promedio de la cadena creciente es corta, pero cadenas por encima de 1,000 unidades se producen entre 0.01 y 0.001 segundos.

básicas del polímero deben contener hidrógenos extractables, como en el poliestireno y los poliacrilatos.

Transferencia a disolventes y modificadores. La transferencia de cadena constante de disolventes y modificadores miden cuantitativamente la habilidad de estos materiales para efectuar la transferencia de cadena. Esta constante es la relación de la rapidez de la reacción de transferencia a la rapidez de propagación de la cadena. La constante de transferencia de cadena depende de la estructura del disolvente y varía entre monómeros. Los valores se incrementan con el aumento de temperatura. El alto valor para el tetracloruro de carbono es debido a la fácil eliminación del halógeno. La estabilidad creciente del radical en alquilbencenos aumenta la eficiencia de la transferencia.

Los agentes de transferencia de cadena producen polímeros con bajo grado de polimerización (telómeros) tales agentes se llaman modificadores. Los compuestos del azufre son los principales agentes de transferencia de cadena o modificadores en aplicaciones industriales, compuestos de halógeno se usan también.

Inhibidores y retardantes. Ciertos agentes de transferencia de cadena, llamados retardantes, producen radicales no reactivos que detienen la polimerización por acoplamiento. Los inhibidores suprimen la polimerización por reacción con las especies iniciadoras para formar radicales no reactivos.

Los monómeros normalmente se transportan y guardan en presencia de inhibidores para prevenir polimerizaciones. Por ejemplo, el radical difenilpicrilhidrazil se puede usar para secuestrar a los iniciadores y así, inhibir la polimerización. La hidroquinona, la metoxihidroquinona, la fenotiazina y otros se pueden usar también.

La inhibición por oxígeno ocurre por formación de poliperóxidos que se han aislado a bajas temperaturas. A temperaturas altas se comportan como otros peróxidos, y se descomponen al comenzar la polimerización. Después del transporte cuando se desea polimerizar, la carga del iniciador se puede ajustar para superar los efectos del inhibidor.

La polimerización en solución por radicales libres se lleva a cabo en cuatro pasos:

Generación del radical por descomposición del iniciador:



Iniciación:



Propagación:



Terminación por desproporción:



y terminación por combinación:



VI. VISCOSIMETRIA Y PARAMETROS MOLECULARES

En síntesis macromolecular se produce, bajo determinadas suposiciones mecanísticas, polímeros uniformes; esto es, aquella clase de moléculas en las que cada individuo tiene el mismo peso molecular. Sin embargo, la mayoría de las relaciones de polimerización tienen lugar siguiendo las leyes de la estadística; la substancia macromolecular producida presenta por lo tanto, una amplia distribución de pesos moleculares. La clase de distribución de pesos moleculares depende del mecanismo de polimerización. Las distribuciones de pesos moleculares pueden ser descritas a través de varios tipos de funciones de distribución o promedios de peso molecular. La descripción de las funciones de distribución puede presentarse a partir de los grados de polimerización ya que están unidos al peso molecular mediante la fórmula:

$$M = X M_n$$

donde M es el peso molecular; X , el grado de polimerización y M_n , el peso del monómero. Desde el punto de vista teórico, son de preferirse las descripciones a través del grado de polimerización porque están en relación directa con el mecanismo de formación del polímero; pero los métodos experimentales determinan el peso molecular y no el grado de polimerización.

El valor promedio del peso molecular que se obtiene experimentalmente se dividen en: valor promedio simple y en valor promedio compuesto. En el primer caso para calcular el peso molecular, basta con medir una sola propiedad que puede ser la presión osmótica o la intensidad de dispersión de luz. En el siguiente caso se requiere la determinación de dos o más propiedades que dependan del peso molecular, para calcularlo.

Los métodos experimentales empleados se dividen en métodos absolutos y relativos. Con el empleo de los métodos absolutos, se obtiene el peso molecular sin necesidad de hacer suposiciones acerca de la estructura de la molécula. Los métodos relativos suponen ese tipo de conocimientos adicionales; por ello, las determinaciones hechas implican una calibración.

VISCOSIMETRIA.

Estudios sobre la viscosidad en soluciones macromoleculares han demostrado que existen relaciones entre el tamaño de partícula de la molécula polimérica y la viscosidad de la solución.⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ Este método no pertenece a la categoría de método absoluto pero es el más usado.

Einstein dedujo una relación entre la viscosidad de la solución de esferas no solvatadas, la viscosidad del disolvente y su fracción volumétrica:

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{disolv}}} - 1 = 2.5T_2 \quad (6.1)$$

donde η_{esp} es la viscosidad específica; η , la viscosidad de la solución polimérica; η_{disolv} , la viscosidad del disolvente puro; la relación entre las viscosidades del polímero y del disolvente es la viscosidad relativa; T_2 es la fracción de volumen del polímero. La constante 2.5 se obtiene a partir de cálculos hidrodinámicos. Esta ecuación es válida para soluciones infinitamente diluidas, es decir, en ausencia de interacciones entre los componentes de la solución. La influencia de la concentración finita puede ser tratada en forma de una serie de potencias de la fracción del volumen. La ecuación 6.1 puede ser generalizada cuando se tienen partículas de forma distinta a las esferas no solvatadas como son los ovillos, barritas, elipsoides, etc.

La concentración molar del polímero está relacionada con el número de moléculas del polímero y con la concentración del polímero; tomando en cuenta la definición del peso molecular en función del Número de Avogadro, N_0 , y la definición de concentración, se obtiene:

$$[M] = \frac{n_2}{N_0} \cdot V \quad (6.2)$$

$$[M] = \frac{C_2}{M} \quad (6.3)$$

donde $[M]$ es la concentración molar del polímero; n_2 , el número de moléculas del polímero; V , el volumen de la solución; C_2 , la concentración del polímero y M es el peso molecular del polímero.

La fracción de volumen del polímero está definida por:

$$T_2 = \frac{V_2}{V} \quad (6.4)$$

donde V_2 es el volumen de todas las moléculas de polímero.

El volumen de todas las moléculas de polímero se expresa como:

$$V_2 = n_2 V_h \quad (6.5)$$

donde V_h es el volumen hidrodinámico de cada molécula

Sustituyendo las ecuaciones (6.2), (6.3), (6.4) y (6.5) en (6.1) se obtiene:

$$\frac{\eta_{\text{esp}}}{C_2} = 2.5N_0 \frac{V_h}{M} V \quad (6.6)$$

cuyo valor límite es:

$$\lim \left[\frac{\eta_{\text{esp}}}{C_2} \right] = KM^* \quad (6.7)$$

pero:

$$\lim \left[\frac{\eta_{\text{esp}}}{C_2} \right] = [\eta] \quad (6.8)$$

donde $[\eta]$ se le conoce como Índice de Staudinger o Viscosidad Intrínseca.

Según la ecuación (6.7), la viscosidad intrínseca depende del peso molecular del polímero así como del volumen hidrodinámico del mismo; este último es una función de la masa, la forma y de la densidad de la molécula disuelta.

Para evaluar la viscosidad es necesario determinar las viscosidades de soluciones de polímeros a diferentes concentraciones así como la viscosidad del disolvente puro. Las concentraciones de las soluciones no deben ser muy altas ya que la extrapolación de los datos a dilución infinita, resulta difícil. Normalmente la viscosidad relativa debe oscilar entre 1.2 y 2.0; cuando ésta es mayor a 2.0 se dan desviaciones de la linealidad de la relación entre la viscosidad específica y la concentración. El margen inferior está condicionado a las anomalías dependientes del aparato como sería la adsorción de las macromoléculas en las paredes del tubo capilar.

Los viscosímetros más usados en química macromolecular son los de Ostwald, Cannon-Fenske y Ubbelohde; en todos se considera como medida de la viscosidad, al tiempo que tarda en fluir el volumen de un líquido entre dos marcas a presión constante. Al fluir el líquido, la energía potencial del mismo se transforma en energía de fricción si es que el flujo no es infinitamente lento; esta transformación de energía en fricción, es solamente una parte. La restante energía se transforma en energía cinética, la cual es consumida por las corrientes espirales que se forman a la salida del capilar. Además, para que se forme un perfil parabólico de velocidades de flujo se requiere de cierto tiempo. Estos dos defectos (Hagenbach y Couette) originan un aumento aparente en la viscosidad el cual es corregido con el factor Hagenbach y Couette. En los viscosímetros con capilar muy largo, esta corrección es despreciable; en los viscosímetros comerciales, los fabricantes dan el valor. El tiempo de medida no debe ser menor a los 100 segundos ya que abajo de ese límite, los porcentajes de error son mayores.

Como ovillos no solvatados se definen aquellos ovillos en los cuales las moléculas del disolvente en el interior de ellos se mueven con la misma velocidad que los segmentos de la molécula polimérica; el volumen de éstos es mayor en disolventes termodinámicamente buenos que en disolventes theta. Existen dos ecuaciones que describen la función del Índice de Staudinger y el peso molecular:

1.- la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^b \quad (6.9)$$

en su forma general y para las condiciones theta:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{0.5} \quad (6.10)$$

2.- la ecuación de Stockmayer-Fixman:

$$\frac{[\eta]}{M^{0.5}} = K_{\theta} + 0.043IBM^{0.5} \quad (6.11)$$

en donde:

$$K_{\theta} = 0.068 I A^3 \quad (6.12)$$

$$I = 2.5N_0K \frac{\alpha^9}{\alpha^3} \quad (6.13)$$

donde I es independiente de la naturaleza química del polímero, del disolvente y de la conformación; dicha constante es un factor de proporcionalidad entre el volumen hidrodinámico y

el radio de giro; α es el coeficiente de expansión; q es un factor de modelo que para ovillo elipsoidal es de 2.43 y para ovillo expandido linealmente es de 2.18.

A está definido como:

$$A = \frac{1 - \cos v^2 L^2}{1 + \cos v M_o^{0.5}} \quad (6.14)$$

donde v es el ángulo de valencia; σ , el parámetro rotacional; M_o , el peso molecular de los miembros de la cadena y L , la distancia de unión de los átomos de la cadena.

Ambas ecuaciones describen a la viscosidad intrínseca como una función del peso molecular del polímero. Experimentalmente se ha demostrado que la primera tiene validez en un intervalo mayor de pesos moleculares, temperaturas y disolventes. La segunda es válida a temperaturas cercanas a las condiciones theta.

PARAMETROS MOLECULARES

En contraste con la bien entendida teoría de polímeros no iónicos en solución, nuestra comprensión del comportamiento de polielectrolitos es deficiente. Esta falta de entendimiento tiene sus razones:

- los estudios experimentales presentan fenómenos de agregación o intervención de impurezas; los experimentos han mostrado fenómenos interesantes pero no pueden caracterizar la estructura de la cadena, y
- dificultades con las interacciones de Coulomb;⁽²⁰⁾ los polielectrolitos no pueden ser entendidos como una simple superposición de propiedades de electrolitos y polímeros.

La descripción teórica de las propiedades en equilibrio de soluciones diluidas de polímeros de cadenas flexibles necesitan, excepto en condiciones theta, dos parámetros moleculares: la longitud efectiva y la integral de grupo binaria. Estos parámetros describen bien las propiedades mientras no se examinen en detalle las estructuras químicas del polímero y del disolvente.

Las dimensiones moleculares, los coeficientes del segundo virial y la viscosidad intrínseca de cadenas flexibles lineales pueden ser expresadas únicamente en términos de la longitud efectiva y de la integral binaria de grupo.^(17,19,77) Casi todos los modelos teóricos de polielectrolitos se basan en el concepto de cadenas semirígidas que resultan en predicciones que muestran discrepancias para los modelos de cadenas altamente flexibles. En vista de que los polímeros flexibles en solución adquieren configuraciones diferentes, su forma y tamaño pueden explicarse únicamente en forma estadística. Muchas de las propiedades de las macromoléculas, particularmente las de sus disoluciones, están íntimamente relacionadas con la conformación, es decir, con la disposición geométrica de los átomos que componen las cadenas. Debido a la existencia de rotaciones internas más o menos impedidas y a que las uniones entre los distintos átomos que componen las cadenas son en general del tipo sigma, se originan un gran número de conformaciones distintas. Por esta

razón, el problema de la geometría de las cadenas macromoleculares adquiere un carácter estadístico y las magnitudes geométricas serán valores medios o más probables.

El radio cuadrático medio es uno de los parámetros básicos moleculares que representa las interferencias de corto alcance en la cadena; proporciona información concerniente a la estructura; también se usa para estimar el factor de expansión. Usando datos experimentales de viscosidad intrínseca y peso molecular obtendremos el radio cuadrático medio y el factor de expansión..^(17,19)

La viscosidad intrínseca se expresa de la siguiente forma:

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha_n^3 \quad (6.15)$$

donde $[\eta]$ en cualquier condición, es proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular en cadenas flexibles sin interacciones hidrodinámicas, o sea:

$$[\eta]_0 = KM^{\frac{1}{2}} \quad (6.16)$$

$$\alpha_n^3 = \frac{[\eta]}{KM^{\frac{1}{2}}} \quad (6.17)$$

$$K = I_0 A^3 \quad (6.18)$$

$$A^2 = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{M} \quad (6.19)$$

Las ecuaciones (6.16), (6.18) y (6.19) sugieren que mediciones de viscosidad intrínseca en condiciones theta, es decir donde ningún tipo de interferencia altera la configuración del polímero, proporcionan valores de K usando varios pesos moleculares, con la ayuda de K se puede estimar el

Stockmayer y Fixman (SF)⁽²²⁾ propusieron su modelo para α_r elevada a la tercera potencia obteniendo la siguiente expresión:

$$\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}} = K + 0.51I_0BM^{\frac{1}{2}} \quad (6.23)$$

Los valores estimados de K son mejores que en los anteriores modelos; sin embargo, a pesos moleculares altos, pierde el comportamiento lineal.

Inagaki y Ptitsyn (IP)⁽²³⁾ para mantener el comportamiento lineal propusieron:

$$\frac{[\eta]^{\frac{4}{3}}}{M^{\frac{1}{3}}} = 0.786K^{\frac{4}{3}} + 0.454K^{\frac{2}{3}}I_0^{\frac{2}{3}}B^{\frac{2}{3}}M^{\frac{1}{3}} \quad (6.24)$$

Este modelo aplica únicamente para valores de peso molecular alto en buenos disolventes y cuando el sistema se encuentre muy lejos de las condiciones ideales, es decir, para pesos moleculares y coeficientes de expansión muy elevados.

Berry (B)⁽²⁴⁾ propuso una relación entre la $[\eta]$ y el peso molecular del tipo:

$$\frac{[\eta]^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{4}}} = K^{\frac{1}{2}} + 0.42K^{\frac{1}{2}}I_0B \frac{M}{[\eta]} \quad (6.25)$$

que conduce a buenos resultados en un amplio intervalo de pesos moleculares, excepto para los muy bajos.

Los anteriores modelos en condiciones theta, muestran una independencia del disolvente al dar rectas de pendiente cero dando libertad de emplear cualquiera de ellos para evaluar los parámetros en condiciones no perturbadas. El parámetro B depende de la forma funcional que adquiere a y de la relación de ésta con a_h por lo que se recomienda emplear otra teoría para evaluarlo.

Krigbaum⁽²⁵⁾ para evaluar el segundo coeficiente virial, A_2 , propuso un método semiempírico:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0.005A_2M \quad (6.26)$$

Los valores de viscosidad intrínseca y K no perturbados, pueden ser calculados a partir de esta ecuación usando valores experimentales de M , $[\eta]$ y A_2 .

Berry⁽²⁶⁾ encontró que la relación $A_2M^{0.5}$ es proporcional a $(\alpha_s^2 - 1)$, donde la constante de proporcionalidad debería tener una forma constante con $\langle S_0^2 \rangle / M^{2/3}$:

$$1.42 \times 10^{24} A_2 M^{1/2} = -A^3 + 6A \frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \quad (6.27)$$

El parámetro A puede ser estimado a partir del valor de la ordenada al origen al graficar $A_2M^{0.5}$ vs $\langle S^2 \rangle / M$. Los factores de expansión son funciones únicamente del parámetro z .

La longitud del elemento estadístico b se puede calcular,⁽¹⁷⁾ a partir de los valores de K_0 :

$$b = \left(\frac{K_0}{I_0} \right)^{1/3} m_0^{0.5} \quad (6.28)$$

en donde m_0 es el peso molecular de la unidad monomérica.

Otra magnitud de interés es el coeficiente de rigidez de la cadena,⁽¹⁷⁾ σ , definido por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle S_o^2 \rangle}{M}} = \sqrt{\frac{\langle R_o^2 \rangle}{M}} \quad (6.29)$$

En esta expresión $\langle S_{of}^2 \rangle$ y $\langle R_{of}^2 \rangle$ representan el radio de giro cuadrático medio y la distancia extremo-extremo cuadrática media con rotación libre. Donde:

$$\sqrt{\frac{\langle R_o^2 \rangle}{M}} = \frac{0.308}{Mu^{0.5}} \quad (6.30)$$

siendo Mu el peso molecular de la unidad monomérica repetitiva.

La distancia extremo-extremo cuadrática media, $\langle R_o^2 \rangle$, y el radio de giro cuadrático medio, $\langle S_o^2 \rangle$, se definen como:

$$\langle R_o^2 \rangle = MA^2 \quad (6.31)$$

$$\langle S_o^2 \rangle = \frac{\langle R_o^2 \rangle}{6} \quad (6.32)$$

El factor de expansión α se define como:

$$\alpha_\eta = \frac{[\eta]^s}{[\eta]_0^s} \quad (6.33)$$

Cualquier interacción entre segmentos de cadena es considerado en los anteriores modelos pero existen restricciones; los efectos estéricos son un ejemplo. Los segmentos tienen volumen finito, se empujan unos a otros y la cadena se hincha; de aquí, el porque el tamaño de la espiral de una cadena con esa interacción es mayor que el tamaño de una cadena ideal. Este efecto es llamado

efecto de volumen excluido. Dado que el volumen excluido representa la interacción entre segmentos lejanos a lo largo de la cadena, la interacción es llamada interacción de largo alcance en contraste con la interacción de corto alcance de segmentos cercanos. El término largo alcance se usa cuando se habla de interacciones de Coulomb. Además de los efectos estéricos, las atracciones tipo van der Waals que incluyen las atracciones entre segmentos del polímero, entre segmentos de cadena y moléculas del disolvente así como entre las moléculas del disolvente.

Las macromoléculas en solución pueden combinarse con otras para formar grupos de mayor tamaño además de solubles, bajo ciertas condiciones.⁽²⁷⁾ Este fenómeno se llama asociación molecular. Existen dos métodos para estudiar la asociación: de grupos y de moléculas. El primero está relacionado con el comportamiento de los grupos; por ejemplo, cuando existen enlaces de hidrógeno. El segundo relaciona el peso molecular. La asociación molecular se presenta en cualquier sistema inclusive en ausencia de interacciones polímero-disolvente (condiciones theta). La asociación involucra la presencia o ausencia de enlaces interatómicos de primer o segundo orden.

VII. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja es una técnica usada para analizar la estructura y la composición de los materiales orgánicos e inorgánicos (polímeros y no poliméricos). Es una técnica relativamente sencilla, no destructiva, que maneja sólidos, líquidos y gases con un mínimo de cantidad de muestra y proporciona información que puede determinar los parámetros que se estudian. Sin embargo, la espectroscopia infrarroja tiene varias desventajas:⁽²⁸⁾

- la radiación de energía está limitada. La distribución de energía alcanza un pico en la región del espectro entre 2 y 50 μ .
- algunas veces no hay energía suficiente para medir bandas débiles. Las bandas pueden ser débiles por falta de concentración del componente y no porque no emita en esa zona espectral.

Hoy en día, se presenta la ayuda de métodos interferométricos para obtener espectros con todas esas desventajas lo que permite realizar estudios bajo tres situaciones:

a) energía limitada: muestras opacas (<1% transmisión)

estudios de emisión IR

necesidad de alta resolución

b) tiempo limitado: estudios cinéticos

compuestos inestables

reacciones intermedias

c) señales emitidas: análisis de trazas

interferencia en la absorción

muestreo de atmósferas

La interacción entre las moléculas y la radiación infrarroja produce una onda electromagnética con un número de onda entre 4,000 y 250 cm^{-1} (región del lejano y cercano infrarrojo). Por lo tanto, el espectro de absorción infrarroja es único pues los niveles de energía molecular están bien determinados. De esta forma es posible identificar una sustancia desconocida a partir de su espectro de absorción infrarroja.

Los diversos movimientos y las interacciones intra e intermoleculares tienen asociadas energías que están cuantificadas, es decir, las moléculas sólo pueden adquirir determinados valores discretos de energía que dependen de la estructura molecular, de las masas de los átomos componentes y de las interacciones con otras moléculas. En realidad, no es posible separar en forma estricta las contribuciones de cada una de estas acciones a la energía total de la molécula.

Como primera aproximación, un enlace químico entre dos átomos puede parecerse a un resorte que los une. El enlace está estirándose y contrayéndose, además se flexiona en forma continua. Obedece a la Ley de Hooke. Un estudio más fino del problema exige varias correcciones debidas a:

- El enlace químico no puede ser considerado estrictamente como un resorte, ya que para grandes valores de deformación o estiramiento, el valor de la constante del resorte no es constante.
- En una molécula poliatómica las vibraciones de los distintos enlaces se influyen mutuamente, de modo que en rigor no puede considerarse cada enlace por separado.

La espectrofotometría de vibración puede emplearse para dilucidar la forma de una molécula. Los enlaces y los grupos dentro de una molécula vibran con frecuencias características que son poco afectadas por el resto de la molécula, lo que puede servir para indicar la presencia de este grupo al estudiar el compuesto. Las vibraciones pueden ser de tensión, cuando se modifica la longitud del

enlace, y de deformación cuando se modifica el ángulo entre enlaces. En general, las vibraciones de tensión corresponden a frecuencias mucho más elevadas que las de flexión.

Las de tensión pueden ser simétricas o antisimétricas, absorbiendo éstas últimas a mayor frecuencia. Ambas se simbolizan con la letra griega ν .

Las frecuencias de deformación ocurren a frecuencias menores que las longitudinales. Hay dos casos: las que ocurren en el plano que contiene al ángulo de enlace, simbolizada con δ , y las que ocurren fuera del plano, simbolizadas con γ . Las δ son casi siempre de mayor frecuencia que las γ . Aparentemente, esto se debe a que en las vibraciones en el plano de los enlaces hay mayor repulsión entre los grupos que se mueven, y por consecuencia, se precisa mayor energía para vibrar y por lo tanto mayor frecuencia.

Cuando hay tres enlaces vibrando, puede haber dos tipos de vibración longitudinal:

- simétrica, cuando todos los enlaces se acortan o se alargan simultáneamente, y
- asimétrica, cuando algunos se alargan y otros se acortan.

Las frecuencias de grupo se ven afectadas por:

- Influencia del estado de agregación.
- Factores intramoleculares
- Intensidad de las bandas

Influencia del estado de agregación. En general, las frecuencias de grupos varían con el estado de agregación de la muestra. Suelen desplazarse hacia frecuencias menores cuando se pasa del gas al líquido y de éste al sólido. En estado gaseoso, la mayoría de las moléculas están sueltas, sin interaccionar con las vecinas, y las frecuencias de los grupos se suelen usar como base para calcular el desplazamiento de las bandas debido al efecto del disolvente. En estado líquido, las

moléculas interactúan entre sí y además, sufren colisiones con las moléculas vecinas. En estado sólido, las moléculas interactúan fuertemente entre sí. Las distintas fuerzas en el interior del cristal, las interacciones bipolares y los enlaces de hidrógeno producen efectos bastante notables. Las moléculas que tienen grupos con átomos de hidrógeno activos (carácter ácido) están asociadas casi siempre con enlaces de hidrógeno. La banda de -OH no asociado de hidroxicompuestos absorbe casi en 3625 cm^{-1} . A medida que aumenta la asociación, este pico se corre a frecuencias menores y va perdiendo intensidad, mientras que aparece una banda ancha a 3300 cm^{-1} , de -OH asociado. Los grupos -OH pueden unirse por enlaces de hidrógeno a grupos polares como el C=O, alterando la frecuencia e intensidad de sus bandas características. Los dímeros unidos fuertemente sólo se desdoblán en soluciones muy diluidas o en disolventes polares. Cuando hay un átomo de hidrógeno ácido cercano a un centro básico en la misma molécula, puede producir un enlace de hidrógeno intramolecular. Las bandas de -OH asociado de manera intramolecular son anchas y desplazadas a frecuencias menores. Estas absorciones no son afectadas por la dilución en disolventes no-polares, a diferencia de los enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Factores intramoleculares. Varios factores originados en la misma molécula pueden afectar las frecuencias de grupo:

- enlaces de hidrógeno intramoleculares.
- cambios de masa
- sustitución directa con átomos electronegativos. Cuando se sustituye con átomos de distinta electronegatividad, en uno de los átomos que intervienen en el enlace estudiado, se afecta bastante la frecuencia de grupo. Así, el grupo carbonilo es muy afectado.
- sustitución alquímica
- tensiones
- conjugación

Intensidad de las bandas. La intensidad de las bandas IR mide la probabilidad de la transición entre niveles de vibración, ν depende del cambio del momento bipolar durante la misma. Los enlaces con pequeño momento bipolar tienen una absorción débil. Así, un enlace C=C tiene una absorptividad de aproximadamente 5 en un alqueno, mientras que la de los grupos fuertemente polares como el carbonilo C=O, es del orden de 100 a 1000.

Se pueden obtener espectros IR de sustancias líquidas, sólidas o gaseosas. La preparación de las muestras es de suma importancia, ya que del cuidado puesto en ella depende la calidad del espectro obtenido. El haz de radiación suele tener, en espectrómetros dispersivos, unos 2 mm de ancho por 10 mm de alto al incidir en la muestra. Basta con que haya en esa zona unos 0.5 mg de sustancia para obtener un espectro de calidad. Si la cantidad disponible es mucho menor se pueden usar sistemas ópticos microscópicos. Las partes transparentes de las celdas son cristales normalmente de NaCl o de KBr, pero pueden usarse diferentes sustancias cuando es necesario explorar otras regiones del espectro o bien, para analizar soluciones acuosas. En general, si no se usan ventanas especiales para soluciones acuosas, conviene secar cuidadosamente la muestra. La ventana de cloruro de plata, (AgCl). Se emplea entre $4000-450\text{ cm}^{-1}$, su solubilidad en agua es de 8.9×10^{-5} g/100 g agua. De fácil pulido, no se cliva, es blando pues se deforma con facilidad. Adquiere un color negro al exponerse a la radiación ultravioleta. Se puede usar con soluciones acuosas.

Una de las técnicas más utilizadas en la preparación de muestras sólidas es la molienda. Se obtienen resultados exitosos solamente si las dimensiones de las partículas del polvo son menores que la longitud de onda de la radiación utilizada, es decir, si las partículas tienen un tamaño entre 1 y $2\ \mu$. Si el tamaño de las partículas es mayor, se produce dispersión de luz. Este efecto es llamado distorsión de Christiansen y su aparición indica que debe reducirse el tamaño de las partículas. Dentro de estas técnicas se pueden encontrar:

- Suspensión de polvo finamente dividido. Si se tiene una muestra finamente dividida, con dimensiones del orden de 1 a 2 μ , puede suspenderse directamente sobre la ventana. Para ello se colocan unos 10 mg de muestra sobre una ventana, se agrega una pequeña gota del medio de suspensión y se superpone una segunda ventana, sin espaciador. Con un movimiento circular suave de las dos ventanas se distribuye en forma uniforme la muestra entre las mismas, de modo que sea ligeramente translúcida y sin grumos ni burbujas. Los medios de suspensión más comunes son el nujol y el fluorube.
- Suspensión de un sólido grueso. El primer paso para la preparación es la molienda hasta reducir al tamaño deseado. Hay dos técnicas de molienda, en seco y en húmedo. La primera se aplica a materiales relativamente estables que no se modifican en el proceso; mientras que la segunda se usa con sólidos cuyas estructuras puedan modificarse, ya sea perdiendo agua de cristalización o cambiando su estado de cristalización. Ambas técnicas se pueden emplear tanto en la preparación de suspensiones como en la de pastillas de KBr.
- Pastillas de KBr. Con esta técnica se obtienen espectros de la muestra sin interferencia de bandas debidas a sustancias extrañas como disolventes o medios de suspensión. Antes de hacer la determinación del espectro, debe observarse la pastilla a fin de reconocer los posibles defectos. Esta debe ser transparente, homogénea, sin fracturas, estrías o puntos turbios.
- Películas a partir de disoluciones. Este es un método para obtener espectros de solutos sin la interferencia del disolvente, cuando éste es volátil. Si el espectro presenta bandas débiles, deben evaporarse un poco más de disolución sobre las ventanas, mientras que si son demasiado fuertes, debe repetirse la técnica usando menos disolución.

En ciertas ocasiones la cantidad disponible de muestra es demasiado pequeña para una celda normal. Tal es el caso de fracciones cromatográficas, materiales nuevos, sustancias aisladas de

productos naturales, etc. Las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Puesto que la superficie expuesta a la radiación es muy pequeña, es necesario condensar el haz a fin de que llegue la suficiente energía al detector. Algunos sólidos pueden observarse en solución en microceldas; otros, tales como los cristales o las láminas, pueden colocarse directamente en un microsoporte y observarse sin mayor preparación. Las muestras que contengan cargas con negro de humo, óxido de titanio o pigmentos demasiado coloridos, absorben fuertemente la radiación IR de todas las frecuencias; esto ocasiona un enmascarado de las bandas de la estructura orgánica.

DIAGNOSIS ESTRUCTURAL:

ESQUELETO HIDROCARBONADO. Una de las aplicaciones más importantes de la espectroscopia IR es la diagnosis estructural, es decir, la determinación cualitativa de las principales características estructurales de una molécula. Esto se hace sobre la base del estudio empírico de muchas moléculas cuya localización exacta depende de la influencia del resto de la molécula. La diagnosis estructural se hace basándose en tablas de correlaciones que pueden presentarse como tablas o como gráficas.

Conviene iniciar el estudio de las frecuencias altas ($>1350\text{ cm}^{-1}$), ya que para vibraciones de elevada energía las bandas se pueden asignar con relativa seguridad. En cambio de 1350 a 600 cm^{-1} está la región dactiloscópica en que caen las vibraciones de la molécula como un todo (vibraciones esqueléticas), y de deformación, en las que se observan las mayores variaciones cuando cambia la estructura de la molécula. En esta región la asignación de bandas es más insegura porque se superponen bandas de distintos grupos. Las frecuencias dadas en tablas son valores promedio. En algunos casos, las bandas pueden no estar exactamente en el lugar indicado sino que se hallan algo desplazadas. Puede ocurrir esto por la formación de enlaces de hidrógeno, tensión de anillos, etc. lo cual también puede variar la intensidad de la banda. En ciertas condiciones, la intensidad de la banda puede ser tan pequeña que su observación resulta difícil. La

presencia de un grupo de absorción muy intensa puede enmascarar bandas de la estructura del compuesto.

ESPECTROS DE HIDROCARBUROS SATURADOS. Las únicas bandas que aparecen son las de los enlaces C-H y C-C y las esqueléticas. Puede haber grupos metilo, metileno, isopropilo y terbutilo. Aparecen bandas de estiramiento de los enlaces C-H que se pueden confundir con las de grupos metilo, aunque están corridas un poco a la derecha ($2940-2915\text{ cm}^{-1}$) y ($2870-2845\text{ cm}^{-1}$). Son de intensidad mediana; la de la izquierda es la de alargamiento simétrico, mientras que la de la derecha es antisimétrica.^(28,73) En $1480-1440\text{ cm}^{-1}$ aparece la banda de flexión en tijera (δ), que se puede confundir con la banda de flexión simétrica del grupo metileno. Esta vibración tiene, sin embargo, importancia, porque si hay un número grande de grupos metileno, la intensidad de la banda tienen relación cuantitativa con el número de los mismos. Cuando el grupo metileno está unido a la doble ligadura ($=\text{CH}_2$), la intensidad de la banda aumenta, pero se corre a frecuencias menores, llegando a estar a 1408 cm^{-1} . Cuando hay más de cuatro grupos metileno seguidos aparece una banda ancha entre $750-720\text{ cm}^{-1}$ debida al balanceo del metileno. La intensidad de esta banda tiene una relación lineal con el número de grupos metileno presentes.

GRUPOS FUNCIONALES OXIGENADOS.

Una vez establecida la estructura del esqueleto hidrocarbonado de un compuesto, el espectro debe examinarse para determinar si posee grupos funcionales como los alcoholes.

ALCOHOLES. El grupo hidroxilo puede estar libre o asociado. Cuando está libre aparece una banda aguda en la región $3670\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ de tensión del enlace O-H. En la misma región hay un sobretono del enlace C=O, pero mucho menos intenso, por lo que no se puede confundir. Los hidroxilos pueden asociarse por enlaces de hidrógeno, en forma intra o intermolecular; Este grupo presenta una banda aguda en 3500 cm^{-1} cuando se presentan dímeros. En compuestos de cualquier tipo que no han sido perfectamente secados, puede aparecer una banda de -OH por el agua que pudiera poseer. En la asociación intramolecular, un grupo -OH se une por un puente de hidrógeno con otro átomo electronegativo, que puede ser O, F, N, etc. Esto produce una banda aguda de intensidad variable entre $3590\text{ y }3420\text{ cm}^{-1}$. Para diferenciar de los otros tipos de asociación, se hacen varios espectros de la misma sustancia, a distintas concentraciones, en un disolvente no polar. Si la asociación es intramolecular, al diluir aparecerá la banda del dímero y luego la del -OH libre. En quelatos aparece una banda ancha entre $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, débil, parecida a la del -OH de los grupo carboxilo. En cuanto a la asociación intramolecular, se ha calculado que, como máximo, la longitud del enlace del puente de hidrógeno puede ser de unos 0.33 nm . Si esta distancia es mayor, no puede existir un puente de hidrógeno. Este es más fácil de hidrolizar cuanto más largo sea, porque cuanto mayor sea su longitud, más débil es. La longitud del puente de hidrógeno puede hallarse con la fórmula de Khun, mediante el análisis de las bandas:

$$L = \frac{25}{\Delta\eta + 74}$$

donde:

$$\Delta\eta = \nu_{\text{OHlibre}} - \nu_{\text{OHasociado}}$$

VIBRACIONES DEL GRUPO CARBONILO Los compuestos que poseen grupo carbonilo son numerosos: ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, ésteres, lactosas, anhídridos y haluros de acilo. La frecuencia de la banda de tensión de C=O que es característica y de gran intensidad, está en la zona de 1780-1590 cm^{-1} con una posición media de aproximadamente 1715 cm^{-1} . Es una posición estable. El gran intervalo de frecuencias se debe al considerable número de compuestos que poseen el grupo carbonilo. Por su gran intensidad, sirve para hacer estudios cuantitativos. Su posición depende de varios factores que influyen con diversa importancia.^(28,73)

- ♦ El estado físico de la muestra. En líquidos y sólidos pueden formarse puentes de hidrógeno que disminuyen la constante de la fuerza del enlace y por lo tanto, desciende la frecuencia de tensión del enlace C=O. En vapor, la frecuencia es mayor que en el líquido; en el sólido es menor aún debido a la influencia de la red cristalina.
- ♦ La naturaleza del disolvente. Hay una relación compleja soluto-disolvente no bien determinada. Cuando el disolvente no es polar, la banda es más simétrica que cuando es polar. Los disolventes polares (agua) producen un desplazamiento de 20 cm^{-1} hacia frecuencias menores, en especial si el C=O está conjugado con C=C.
- ♦ Si el C=O está unido a un átomo o grupo electronegativo, se observa un aumento de la frecuencia de tensión.
- ♦ Cuando el ángulo entre enlaces es menor a 120°, la frecuencia se eleva.
- ♦ La conjugación con un enlace doble hace que predomine la forma polar con disminución de C=O entre 20 y 30 cm^{-1} , aumentando la intensidad de la banda de absorción.
- ♦ Los enlaces de hidrógeno bajan la frecuencia, ya que la estructura del mismo reduce la constante de fuerza del enlace carbonilo.

ACIDOS Y SALES CARBOXILICAS. En el ión carboxilato ($-\text{COO}^{-1}$), ambos átomos de oxígeno comparten la carga negativa por lo que se considera una estructura híbrida. Presenta dos bandas. La banda en 1610-1550 cm^{-1} (asimétrica) y otra banda entre 1420 y 1300 cm^{-1} (simétrica).^(28,73) Existe una relación entre las frecuencias de ambas bandas: si la frecuencia de la asimétrica

disminuye, la simétrica aumenta. Debido a la mayor polaridad de los ácidos carboxílicos con respecto a sus sales, los espectros son más simples. Todos los tipos de ácidos carboxílicos tienen varias zonas del espectro características. Así tienen una banda muy ancha, entre 3300 y 2500 cm^{-1} , de tensión de O-H, parecida a la de los hidróxidos asociados. Presentan dos bandas de combinación de tensión del enlace C-O y flexión del enlace O-H, a $1440-1395\text{ cm}^{-1}$, débil y a $1320-1211\text{ cm}^{-1}$, fuerte. En esta zona también se encuentran las vibraciones de metileno vecinas a grupos polares, pudiendo haber superposición. Hay una flexión fuera del plano (γ O-H) a $959-900\text{ cm}^{-1}$ variable. Por supuesto, las bandas de -OH desaparecen en las sales. En el caso de ácidos en solución muy diluida en disolventes no-polares, se pueden obtener bandas correspondientes a dímeros, además de las correspondientes a polímeros, y a veces también a monómeros. En estos casos varía tanto la forma como la posición de la banda de tensión del carbonilo. Variando el disolvente y la concentración, se modifican las proporciones entre ambos picos.

VIII CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química trata del estudio de la rapidez de las reacciones químicas y de los mecanismos por los que se producen. La rapidez de una reacción es la variación de la concentración de un producto o reactivo, por unidad de tiempo. El mecanismo de una reacción es el camino (o serie de etapas) por el cual transcurre dicha reacción.⁽²⁹⁾

La termodinámica se ocupa de si una reacción se produce o no; la cinética, de si se producirá sustancialmente durante un periodo dado. Si la reacción es termodinámicamente desfavorable, no se producirá espontáneamente en esas condiciones; si es favorable, puede producirse pero no necesariamente a una rapidez apreciable.

Las reacciones de ácidos y bases son termodinámicamente favorables y ocurren con gran rapidez.

Hay cuatro factores que afectan a la rapidez de reacción:

- naturaleza de los reactivos,
- concentración de los reactivos,
- temperatura y
- catálisis.

Para que se produzca una reacción entre átomos, iones o moléculas, éstos deben primero colisionar entre sí. Cuando aumentan las concentraciones de las especies reaccionantes, se producen más colisiones por unidad de tiempo. sin embargo, no todas las colisiones producen reacción; es decir, no todas son eficaces. Una colisión será eficaz si las especies reaccionantes poseen al menos una cierta energía mínima necesaria para reordenar los electrones externos, romper los enlaces y formar otros nuevos y si tienen la orientación adecuada cuando se produce la colisión. La colisión es una condición para que haya reacción química, pero no es suficiente. Las moléculas que

colisionan no reaccionarán si no están bien orientadas, aunque tengan la suficiente energía para ello. Todo está involucrado en la Teoría de las Colisiones.⁽²⁹⁾

Otra teoría que da una descripción general de cómo transcurren las reacciones es la Teoría del Estado Activado⁽²⁹⁾ que menciona que las reacciones químicas implican la ruptura y formación de enlaces químicos mediante el desplazamiento de electrones. La energía asociada con un enlace químico es una forma de energía potencial, y las reacciones se acompañan de cambios de energía potencial. Muchas reacciones transcurren cediendo energía al entorno. Esta teoría plantea que los reactivos pasan por un estado intermedio de corta duración y elevada energía, llamado estado de transición, antes de que se formen los productos. Esta energía es la energía que deben absorber los reactivos en sus estados fundamentales para alcanzar el estado de transición y llevar a cabo la reacción. Por lo tanto, la energía de activación debe suministrarse al sistema desde su entorno, pero se cede inmediatamente a dicho entorno junto con la energía adicional que interviene en la reacción.

La rapidez con que transcurren las reacciones depende de las características químicas y de los estados físicos de las sustancias que se mezclan. Muestras sólidas y secas de ácidos y bases pueden mezclarse sin que reaccionen, pero si se mezcla una disolución de alguna de ellas, con una muestra sólida de la otra, ocurrirá al momento una reacción que puede ser evidente o no. Además, puede observarse que las reacciones espontáneas en las que intervienen iones en disolución, son mucho más rápidas que las reacciones espontáneas en las que deben romperse enlaces.

La rapidez con que ocurre una reacción puede medirse en términos de la rapidez con la que desaparece uno de los reactivos o mediante la rapidez con que aparece uno de los productos. La rapidez de una reacción puede determinarse siguiendo el cambio en la concentración de cualquier producto o reactivo que pueda ser detectado cuantitativamente en forma conveniente. Las variaciones de concentración se relacionan entre sí; una igualdad basada en la rapidez de variación

de la concentración de cada especie se obtiene al dividir cada cambio por su coeficiente estequiométrico en la ecuación ajustada de la reacción. Los coeficientes indican que la concentración de un reactivo disminuye tantas veces más rápido que la concentración del otro reactivo y que la concentración de un producto. Sea la reacción: $aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fF$, la rapidez de reacción será representada como:

$$\text{rapidez de reacción} = -\frac{\Delta[A]}{a\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{b\Delta t} = -\frac{\Delta[C]}{c\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{d\Delta t} = \frac{\Delta[E]}{e\Delta t} = \frac{\Delta[F]}{f\Delta t}$$

Esta representación da varias igualdades; cualquiera de ellas puede emplearse para relacionar los cambios en las concentraciones medidas con la rapidez de la reacción. La rapidez de reacción a cualquier tiempo es la pendiente de la tangente de una gráfica concentración de reactivos o productos vs tiempo. Puede determinarse la expresión de la Ley de Rapidez de una reacción a partir de la rapidez inicial del cambio de las concentraciones a temperatura constante. Dicha ley tiene la forma general:

$$\text{rapidez de reacción} = k[A]^x[B]^y[C]^z$$

donde k es la constante específica de rapidez de la reacción a una temperatura dada. Las potencias a las que se elevan las concentraciones (x , y , z) suelen ser números enteros o fracciones, que sólo pueden determinarse experimentalmente y en principio no tienen por qué estar relacionados con los coeficientes estequiométricos (a , b , c) de la reacción.⁽²⁹⁾

La cinética de reacción se puede seguir usando espectroscopia de radiación infrarroja empleando las leyes de la colorimetría. La determinación colorimétrica en disolución se basa en la Ley de Lambert-Beer:⁽²⁸⁾

$$\log \frac{P_0}{P} = ab'C$$

donde P_0 y P son las potencias de la luz incidente y emergente de la muestra, respectivamente; b' es el espesor de la muestra atravesada por la luz; C , la concentración de la sustancia que absorbe la luz; y a es la absorptividad, una propiedad característica de la sustancia disuelta que depende del estado físico del disolvente, de la longitud de onda de la radiación incidente, de la temperatura y del pH. La potencia P se define como el número de fotones que llegan por unidad de tiempo a la unidad de área del detector y se expresa en W/m^2 , no es sinónimo de la intensidad I , que se expresa en J/s estereoradian y se emplea de manera errónea en muchos textos. La relación P/P_0 es conocida como transmitancia (T) y se suele expresar en porcentaje:

$$\%T = 100 T$$

La relación $A = -\log T = ab'C$ se denomina absorbancia y tiene la ventaja de que es directamente proporcional a la concentración de la sustancia absorbente, mientras que la transmitancia está relacionada en forma exponencial con la concentración. En general, se supone que la Ley de Lambert-Beer no presenta excepciones, de modo que cuando se tiene un sistema que aparentemente no la sigue, las causas de esta desviación se atribuyen no a la falla de la ley, sino a su mala aplicación. Las causas de la desviación de esta ley son:

- Fallas en el ajuste en el sistema químico. Cuando la sustancia absorbente está involucrada en un equilibrio de asociación o disociación o uno de ionización, la concentración nominal de sustancia absorbente no es la verdadera. Si mediante el planteo del equilibrio y el conocimiento de la constante de equilibrio se puede calcular la concentración verdadera de la sustancia absorbente, ésta cumplirá la Ley de Lambert-Beer.
- Otra causa de error es el empleo de soluciones muy concentradas, ya que es un límite, válida sólo para bajas concentraciones. Esto se debe a que se basa en la constancia de la absorptividad con la concentración, lo que realmente es constante e independiente de la concentración, es la relación:

$$\frac{an}{(n^2 + s)^2}$$

donde n es el índice de refracción. A bajas concentraciones n es prácticamente constante, pero a altas concentraciones puede variar bastante.

- La absorptividad depende de la temperatura, produciéndose, al aumentar ésta, un desplazamiento de los picos de absorción hacia mayores longitudes de onda. En consecuencia, es necesario mantener la temperatura constante mientras se hace el análisis calorimétrico.
- Si el sistema óptico del aparato permite pasar un intervalo ancho de longitudes de onda, no es aplicable en forma estricta la ley de Lambert-Beer. Esto es debido a que los detectores de energía radiante, las potencias de las diversas radiaciones son casi aditivas, mientras que la Ley de Lambert-Beer exige que sean aditivos sus logaritmos.

Para comprobar si un sistema cumple con esta ley, es conveniente graficar la absorbancia medida de una manera experimental contra la concentración. Si se obtiene una recta pasando por el origen, se cumple estrictamente.

El análisis de frecuencias que son absorbidas por un sistema se hace irradiándolo con todas las frecuencias del espectro y detectando cuáles no lo atraviesan o lo hacen en forma atenuada. Cuando la manera de detectar esto es visualmente, se utiliza un colorímetro visual; si se mide la potencia de luz emergente de la muestra el equipo es un espectrofotómetro.

IX COMPUESTOS DE COORDINACION.

El conocimiento de la estructura y la estereoquímica es importante en todos los aspectos de la química porque permite en el estado fundamental y muchas veces en estado excitado, entender mejor las propiedades de los compuestos químicos. En la química inorgánica de coordinación esa información es de inmensa utilidad en el desarrollo de las teorías que relacionan la naturaleza del enlace coordinado que es el enlace entre los átomos donadores del ligando y el átomo metálico. Sin embargo, el conocimiento estructural es insuficiente para definir el enlace químico. Una aplicación más útil de los estudios estructurales ha sido evaluar el comportamiento de los reactivos, productos y estados de transición de las reacciones químicas.^(70,74)

Los átomos o grupos de átomos alrededor de un metal central son llamados ligandos y los átomos directamente unidos a ellos, son denominados átomos donadores. Los átomos donadores usualmente son menos electronegativos que el metal de manera que la atracción electrostática y la redistribución de la carga alrededor del metal, predominan en el enlace. Los ligandos son moléculas con carga neutral o negativa. Los complejos de coordinación se caracterizan por mantener su identidad al menos en disoluciones, aunque una apreciable disociación puede ocurrir. La distribución espacial de los ligandos alrededor del átomo central es denominada la configuración del complejo. El número total de átomos donadores unidos al átomo metálico central es llamado número de coordinación. Todos los átomos donadores dentro de la distancia del enlace, son incluidos en este número, aunque algunos de ellos pueden estar más alejados que otros del metal y contribuyan a la coordinación más que el metal mismo como es el caso de los cristales y de los compuestos poliméricos de coordinación. El número de coordinación de un átomo metálico es definido tan pronto la estereoquímica se conoce, pero la estereoquímica no decide por sí sola, al número de coordinación. Ambas propiedades el número y la estereoquímica, dependen de la naturaleza del enlace metal-ligando. La estructura de un complejo metálico de coordinación

se define a través del número de coordinación del átomo metálico central, de la estereoquímica y de las conformaciones adoptadas por los ligandos unidos.

Los iones inorgánicos en disolución acuosa a menudo reaccionan con otros iones o moléculas (inorgánicas u orgánicas) para formar iones complejos estables. Estos iones complejos pueden formar compuestos sólidos con iones simples o con otros iones complejos, en ambos casos se forman los llamados compuestos de coordinación.⁽⁴⁷⁾

Un compuesto de coordinación es el producto de la reacción de un ácido de Lewis con una base en las cuales las moléculas neutras o aniones (llamados ligandos) se unen a un átomo central metálico (o ion) por enlaces covalentes coordinados. Los ligandos son bases de Lewis que contienen al menos un par de electrones para donar a un ion o átomo metálico. Los ligandos también reciben el nombre de agentes acomplejantes. Los átomos o iones metálicos son ácidos de Lewis que pueden aceptar pares de electrones de las bases de Lewis.⁽⁴⁸⁾

El desarrollo de la estructura en la química de coordinación se debe a S. M. Jorgensen y a A. Werner.^(29-33,68-70) Antes de ellos, la combinación estequiométrica de dos o más compuestos inorgánicos se conocía como compuestos complejos que se escribían como sales dobles. Werner interpretó sus resultados en términos de valencias primarias y secundarias. Esencialmente consideró a la valencia primaria como la valencia normal del ion metálico (4 para Pt(IV), 2 para Fe(II), 3 para Co(III), etc). La valencia secundaria dió el arreglo espacial de los enlaces alrededor del ion metálico dando por resultado geometrías octaédricas (Co(III), Pt(IV)) o cuadradas planas (Pt(II)). La valencia secundaria representa al número de coordinación.

Los dos principios más importantes desarrollados por Werner fueron: primero la asignación de un número de coordinación simple para cada ion metálico, el cual es satisfecho por los ligandos unidos; y segundo que esos sitios de coordinación tuvieran un arreglo estereoquímico bien

definido en el espacio. Esas dos ideas fueron importantes en el desarrollo de los aspectos estereoquímicos de la química de coordinación.

Otros dos conceptos introducidos por Werner fueron la quelación o formación de anillos, y el isomerismo óptico.

Desde tiempos de Werner gran cantidad de evidencia estructural se ha acumulado para definir los números de coordinación y aspectos más detallados de la estereoquímica. Una evidencia inequívoca de la estructura en el estado sólido, se tiene como resultado de los estudios de difracción de Rayos X, de NMR con ^1H , ^{19}F , ^{31}P y ^{13}C , y de ESR que definen esa información así como a través de métodos indirectos usando espectroscopias electrónicas, momentos dipolares o magnéticos, y mediciones de peso molecular. Los estudios de IR^(3-9,33-35) pueden identificar estructuras y grupos químicos así como la geometría molecular. Determinar la posición exacta de los alargamientos simétricos y asimétricos del grupo COO^{-1} , proporciona información para determinar la estructura.

Los complejos pueden ser no-iónicos (carga neutra), catiónicos o aniónicos; esta clasificación depende de las cargas del átomo central y de los grupos coordinados. El número total de uniones al elemento central es denominado número de coordinación y varía desde 2 hasta 12; usualmente es 6.⁽⁴⁹⁾

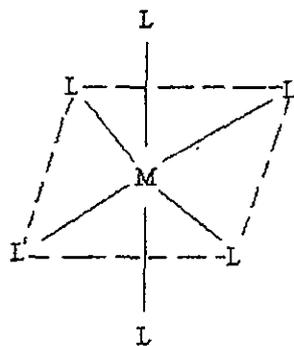
El número de coordinación 2 no es muy común y regularmente se encuentra en complejos de Cu(I), Ag(I), Au(I) y Hg(II). De las dos posibles geometrías, lineal y angular, únicamente la lineal se ha encontrado en primera instancia debido a las repulsiones ligando-ligando.

El número de coordinación 3 no es frecuente a no ser en aquellas moléculas que contienen un átomo central relativamente electronegativo como por ejemplo BF_3 , NO_3^- , NH_3 entre otros. La geometría plana tipo T se encuentra dentro de este número de coordinación.

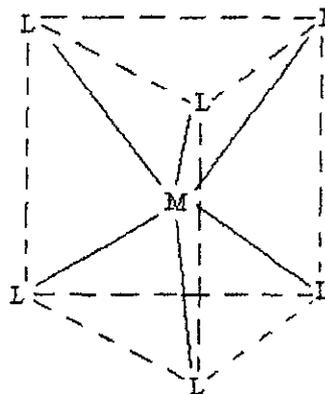
Número de coordinación 4 presenta 2 geometrías, la tetraedral y la cuadrada plana. Dentro de la primera es común que los elementos pre y post transición pertenezcan a ella dado que su estabilidad puede ser atribuida parcialmente al uso de los niveles covalentes sp^3 , y parcialmente al hecho de que por consideraciones estéricas y electrostáticas esta geometría está menos impedida que cualquier otra que involucre el número 4. La segunda geometría es característica de ciertos estados de oxidación metálicos aunque no es muy común. Es común en Pt(II), Pd(II), Ag(II), Au(III), Rh(I), Ir(I), Ni(II) y Cu(II).

Aunque los complejos de número de coordinación 5 han tenido poca importancia, son mejor conocidos gracias a la técnica de Rayos X. Presenta 2 geometrías: la bipiramidal trigonal y la pirámide cuadrada. La primera se encuentra en compuestos con metales de baja valencia unidos a ligandos de enlaces π (CO, CNR, CN) mientras que la segunda se encuentra con los metales como Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II).

El número de coordinación 6 es por mucho el más común para los compuestos metálicos. Con pocas excepciones, la geometría octaédrica es aceptada aunque en algunos casos, el prisma trigonal se ha encontrado.

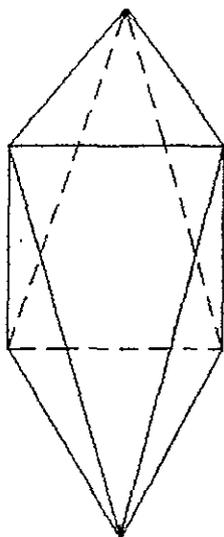


OCTAEDRICA

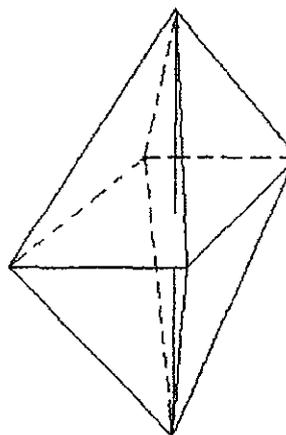


PRISMA TRIGONAL

La primera tiene una alta simetría y algunos metales forman complejos con ninguna o poca distorsión de la geometría. El Zn(II), Mn(II), Cr(III) y Co(III) adoptan este tipo de geometría. Metales como el Cu(II), Ni(II) y Co(II) adquieren la geometría octaédrica pero algunas veces a costa, de una gran distorsión. Las dos formas de distorsión que se presentan son la trigonal y la tetragonal.



TRIGONAL



TETRAGONAL

Los números de coordinación más allá de 6 son raros en la primera fila de los metales de transición (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) pero hay excepciones. Este tipo de números se reservan para

los elementos de 2° y 3° fila así como para los lantánidos y actínidos. existen 3 arreglos: bipiramidal pentagonal, prisma trigonal y prisma trigonal con base tetragonal. Números de coordinación superiores a 9 sólo ocurre en iones metálicos como Cs(I), La(III), U(III) y Ce(III) donde el enlace coordinado es mucho más débil que con la primera fila resultando poliedros irregulares.

Los compuestos estables de coordinación están formados por iones metálicos con cargas altas o radio pequeño. Por esta razón, los iones alcalinos tienen poca tendencia a formar complejos mientras que los iones de metales de transición forman complejos. Los metales pueden ser empleados en series que con sus excepciones, muestran la siguiente tendencia a la estabilidad:⁽³⁰⁾

- univalentes: Ag>Ti>Li>Na>K>Rb>Cs
- divalentes: Pt>Pd>Hg>Be>Cu>Ni>Co>Pb>Zn>Cd>Fe>Mn>Ca>Sr>Ba
- trivalentes: Co>Cr>Fe>Ga>Al>Sc>In>Y>Pr>Ce>La

El orden de esta estabilidad es sensible a la naturaleza de los grupos coordinados ya que son afectados por las configuraciones electrónicas de los metales de transición, y por el número, tipo y orientación de los ligandos que lo rodean.

Los compuestos de coordinación pueden ser usados en diversos campos:⁽⁴⁹⁾

- Colorantes y pigmentos. Los compuestos de coordinación han sido usados desde tiempos ancestrales como pigmentos y colorantes. El rojo fue usado por los antiguos griegos; es un complejo de hidroxiantraquinona. Un ejemplo más moderno es la ftalocianina de cobre que proporciona el color azul.
- Química analítica. Se han encontrado muchos usos.
 - a) Pruebas de color. Pueden ser usados como agentes colorimétricos por ejemplo la formación del 2,2'-bipiridil rojo y el 1,10-fenantrolina para detectar Fe^{+2} .

- b) **Análisis gravimétrico.** Los agentes quelantes son usados para formar complejos insolubles como el $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ o el $\text{Al}(\text{oxina})_3$.
- c) **Titulaciones complejométricas y agentes enmascarantes.** Un ejemplo es el EDTA usado en las determinaciones volumétricas de metales iónicos en disolución como el Zn^{2+} , el Pb^{2+} , el Ca^{2+} , el Co^{2+} , el Ni^{2+} o el Cu^{2+} . Con un cuidadoso ajuste de pH y el empleo adecuado de los indicadores, mezclas de metales pueden ser analizados por ejemplo el Bi^{3+} en presencia de Pb^{2+} . Alternativamente el EDTA puede ser usado como agente enmascarante para remover un ion metálico que interfiera con un análisis de un segundo ion metálico presente. Otro uso es como agente secuestrante, el EDTA es usado en procesos de ablandamiento de agua donde produce compuestos insolubles de calcio. Extracción de metales: algunos metales pueden ser extraídos por lixiviación de sus menas mediante la formación de complejos estables de plata o de oro que se complejan con el ion ciano.
- **Química bioinorgánica.** Se incluyen complejos como la hemoglobina, clorofila, vitamina B12 entre muchos otros. El EDTA y otros agentes complejos se usan para acelerar la eliminación de radioactividad y otros elementos tóxicos del cuerpo como el Pb^{2+} mediante la formación de un quelato metálico soluble.
 - **Quimioterapia.** El $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ se usa como droga antitumores; el ácido salicílico con Cu o derivados de la glicina son usados en tratamientos de reumatismo y artritis.

La Tabla 9.1 resume los estados de oxidación, los números de coordinación y las geometrías de los complejos de cobalto.⁽⁷⁰⁾

TABLA 9.1. ESTADOS DE OXIDACION, NUMEROS DE COORDINACION Y GEOMETRIAS DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO

ESTADO DE OXIDACION	CONFIGURACION 3d	NUMERO DE COORDINACION	ESTEREOQUIMICA
Co(-I)	-	4	tetraédrico
Co(0)	-	4	tetraédrico
Co(I)	d8	4	tetraédrico
		5	pirámide tetragonal
		5	pirámide trngonal
		6	octaédrico
Co(II)	d7	4	tetraédro cuadrado
		5	pirámide trigonal
		6	octaédrico
Co(III)	d6	6	octaédrico

Los estados de oxidación Co(II) y Co(III) son los más comunes aunque el sintetizado Co(I) ha adquirido gran importancia en el campo de la bioquímica. El ligando que es coparticipe con el metal para la formación del enlace coordinado, asume gran importancia para determinar la estereoquímica. Para los ligandos monodentados, el número de coordinación del ion metálico es determinado en gran parte por tamaño del ligando. En los ligandos polidentados, por el tamaño del ligando y por el número potencial de átomos donadores.

La reacción de neutralización implica que el hidrógeno del grupo carboxilato (COO-H) reaccione con un compuesto básico por lo que la banda del carboxilato en la región 1740-1660 cm⁻¹ desaparece o disminuye, y se presenta una nueva banda que representa al ion carboxilato (COO⁻¹). Si la banda metal-carboxilato no es iónica, se forma un complejo de coordinación. Las nuevas bandas dependerán de la interacción oxígeno-metal y de la naturaleza del metal coordinado. Nakamoto⁽³²⁾ sugiere tres posibles estructuras para las sales de carboxilato:



Estas estructuras pueden ser posibles entre cationes que se puedan unir a las cadenas de poliacrilato; pueden ser representadas como la mitad de una estructura enlazada a dos cadenas poliméricas.

Las estructuras monodentada y multidentadas (quelato y bidentada puente) admiten un grado de covalencia en sus enlaces y la posición de las bandas de alargamiento se desplazaran de las bandas iónicas. En la estructura monodentada, la frecuencia de alargamiento asimétrica aumenta y la frecuencia de alargamiento simétrica, disminuye por la acción del enlace metal-oxígeno; el doble enlace C=O se encuentra localizado originando un desplazamiento a mayor energía de la banda $\nu_{C=O}$ y otro a menor energía de la banda ν_{C-O} . En otras palabras, la desaparición de la equivalencia de los dos átomos de oxígeno en la estructura monodentada incrementará la frecuencia de vibración de estiramiento asimétrica ν_{as} (COO), disminuirá la simétrica y aumentará la separación entre estas dos frecuencias ($\Delta\nu_A = \nu_{as} - \nu_s$), comparada con la frecuencia del ion libre de carboxilato por lo que el valor $\Delta\nu$ será mayor que la diferencia $\Delta\nu$ del ion libre formado al obtener la sal correspondiente.⁽³³⁾ En la estructura tipo quelato, el alargamiento del COO^{-1} puede sobreponerse con una flexión y presentar un enlace metal-oxígeno; el valor $\Delta\nu$ debe ser menor que $\Delta\nu$ del ion libre debido a que los modos vibracionales se encuentran más restringidos con esta estructura; ν_{as} se desplaza a menor energía mientras que ν_s lo hace a mayor energía, en relación a sus homólogas del ion libre.⁽³³⁾ En la estructura puente quelato las frecuencias de alargamiento simétricas y asimétricas se mueven en la misma dirección y en aumento, ambos enlaces C-O son equivalentes; igual ocurre en el ion libre, por lo que debe esperarse que el valor $\Delta\nu$ sea comparable al $\Delta\nu$ del ion libre.⁽³³⁾

Crisp⁽³⁴⁾ presenta las frecuencias de varios iones metálicos (bi y trivalentes) de tipo simétrico y asimétrico del grupo COO^{-1} en varias sales de carboxilato. Los alargamientos para Mg, Ca y Zn oscilan entre 1530 y 1540 cm^{-1} ; no obstante las diferencias de carga y de radio iónico todos son comparables con el ion sodio (1540 cm^{-1}). Claramente las sales de Mg, Ca y Zn pertenecen a la

estructura iónica y esos cationes no están, por tanto, unidos a sitios específicos en la cadena polianiónica pero están próximos a la cadena por efectos electrostáticos. Los iones trivalentes de La y Bi presentan frecuencia asimétrica en 1528 y 1525 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores se encuentran por debajo de la frecuencia de 1540 cm^{-1} del ion sodio. La frecuencia simétrica (1415 cm^{-1}) de los compuestos de La y Bi, está por encima de 1406 cm^{-1} del sodio; Warriar y Krishnan⁽³⁵⁾ indicaron que un desplazamiento de la frecuencia asimétrica a bajas frecuencias ocurre cuando el metal está unido a ambos oxígenos de los grupos carboxilatos por lo que se puede asumir que la estructura quelato es posible para las sales de La y Bi.

Por lo tanto, para identificar las estructuras de los compuestos formados es posible comparar el valor de la diferencia de las vibraciones asimétrica y simétrica, $\Delta\nu$.

Apoyándose en estos valores se puede estimar que el compuesto puede adoptar alguna de las tres formas propuestas por Nakamoto.

X. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

a) SINTESIS DEL POLI(ACIDO ACRILICO)

POLIMERIZACION EN EMULSION EN FASE INVERSA

Materiales:

El siguiente material fue usado en el proceso de polimerización:

- matraz de tres bocas de 250 mL con conexiones esmeriladas
- condensador tipo espiral de reflujo
- vasos de precipitados
- probetas graduadas
- pipetas rectas graduadas
- matraz de dosificación
- embudo de separación
- cajas de Petri
- termómetro de -10 a 200°C
- capilar con manguera
- propipeta
- mantilla eléctrica
- variac
- agitador magnético
- soportes universales
- anillos
- pinzas de tres dedos
- espátulas
- balanza analítica

Reactivos:

Los reactivos usados, en grado reactivo, fueron:

- monómero: ácido acrílico (99.7%, Celanese Mexicana)
- disolventes: agua desionizada y tolueno (99.97%, Merck)
- iniciador: persulfato de amonio (99.7%, J.T. Baker)
- surfactante: mono-oleato de sorbitol (100%, Sigma Chemical)
- varios: gas nitrógeno (99.9%, INFRA)

El proceso involucró la dispersión de un monómero soluble en agua en una fase orgánica tipo aromática.^(36,62,72) Los niveles de emulsificante variaron entre 2 y 5% en peso de la fase orgánica. La dispersión fue termodinámicamente inestable por lo que necesitó de agitación continua para prevenir la coalescencia. La iniciación se llevó a cabo mediante radicales libres que se obtuvieron a partir de un sulfato que se colocó en la fase dispersa o también conocida como fase acuosa. La relación de las materias primas se muestra en el siguiente capítulo.

Preparación de las fases:

Fase acuosa o fase dispersa: Una cantidad de iniciador se solubilizó en un volumen conocido de agua desionizada, posteriormente, se añadió una cantidad conocida de monómero. Se tapó la solución para evitar la evaporación del monómero.

Fase continua o fase orgánica: La fase orgánica preparada por separado estuvo compuesta por un disolvente aromático mezclado con un surfactante basado en ácidos grasos.

Polimerización:

La polimerización se realizó en un matraz de tres bocas que tenía conectado un condensador de reflujo, un tubo capilar para suministrar nitrógeno en forma continua, un embudo de alimentación

y un termómetro. Un controlador de temperatura que suministraba la energía a una mantilla de calentamiento. Se pesaron y midieron los reactivos. Se colocó la fase orgánica en el matraz. Se calentó hasta 40°C con burbujeo constante de nitrógeno, una vez alcanzada la temperatura, se añadió la fase acuosa a razón de 7 mL/min con agitación continua. La polimerización inició al momento de ponerse en contacto ambas fases notándose por la turbidez que adquiría la mezcla y por el incremento de la viscosidad en la masa polimérica. Se modificó la temperatura según se requirió. La masa de reacción quedó polimerizándose durante 90 minutos para garantizar el mayor consumo del monómero. Transcurrido este tiempo se observaron dos situaciones:

- Se hicieron presentes dos fases líquidas. La fase superior era la parte orgánica y la inferior, el polímero en disolución acuosa.
- Se hicieron presentes dos fases, una sólida y otra líquida. La fase líquida era la porción orgánica y la sólida era el polímero coagulado.

Una vez finalizada la polimerización, la situación que se requería era la primera, es decir, obtener un polímero en disolución acuosa. Se dejó enfriar el reactor y se hizo uso de un matraz de separación para obtener el polímero.

Secado:

El proceso de secado se llevó a cabo usando una estufa de vacío; se colocó el PAA acuoso durante 3 horas a 40°C y 10 pulgadas de mercurio de vacío. Se obtenía una masa transparente fácil de retirar del recipiente de vidrio.

POLIMERIZACION EN SOLUCION

Materiales:

Se usó el siguiente material:

- reactor marca Parr de acero inoxidable de 300 mL con condensador, agitador y control de temperatura integrados
- vasos de precipitados
- probetas graduadas
- pipetas rectas graduadas
- cajas de Petri
- balanza analítica

Reactivos:

Los siguientes reactivos, grado reactivo, fueron usados:

- agua desionizada
- persulfato de amonio (99.7%, J.T. Baker)
- ácido acrílico (99.69%, Celanese Mexicana)
- alcohol isopropílico (99.98%, J.T. Baker)

Las soluciones de poli(ácidos) también se prepararon por polimerización en solución acuosa usando persulfato de amonio como iniciador y 2-propanol como agente de transferencia de cadena^(2,62) que involucraba el uso de tres soluciones.

Preparación de las soluciones I y III:

Una cantidad de iniciador se solubilizó en un volumen conocido de agua desionizada. Las cantidades se encuentran en el siguiente capítulo.

Preparación de la solución II:

Estuvo compuesta por la mezcla del monómero, el agente de transferencia y el agua desionizada.

Polimerización:

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

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en el reactor metálico que cuenta con agitador, reflujo, sistema de alimentación de reactivos y de gas, así como de un control de temperatura y velocidad de agitación. La concentración del ácido acrílico fue del 25% ya que a mayor cantidad pueden ocasionarse reacciones explosivas. La solución I, contenida en el reactor, fue calentada hasta $70\pm 5^{\circ}\text{C}$; se inyectó una corriente de nitrógeno continuamente desde el inicio del calentamiento para desplazar el oxígeno disuelto. Las soluciones II y III en una relación 3.4 a 1, se añadieron progresivamente al reactor en un período de dos horas, manteniendo la agitación, la inyección de nitrógeno y una temperatura entre 70 y 80°C . Cuando la adición se terminó, la reacción se mantuvo a temperatura controlada, por espacio de diez minutos siempre con la agitación y el purgado; al término de los diez minutos, se permitió el enfriamiento lento hasta 45°C . La solución acuosa se trasvasó a frascos de vidrio.

Secado:

El proceso de secado se llevó a cabo usando una estufa de vacío; se colocó el PAA acuoso durante 3 horas a 40°C y 10 pulgadas de mercurio de vacío. Se obtenía una masa transparente fácil de retirar del recipiente de vidrio.

b) CARACTERIZACION DEL POLI(ACIDO ACRILICO)

IDENTIFICACION DEL POLIMERO POR ESPECTROSCOPIA.

Materiales y equipo:

El siguiente material y equipo fue usado:

- mortero de ágata
- prensa para elaborar pastillas para IR
- espátula
- Espectrofotómetro Nicolet 5DRx.

Reactivos:

Los siguientes reactivos fueron usados:

- bromuro de potasio (100%, J.T. Baker)

Preparación de muestras:

Una vez secado el material, se molió una pequeña porción de éste en un mortero de ágata para después mezclarlo con KBr y formar una pastilla transparente que fue colocada en el espectrofotómetro.

VISCOSIMETRIA.

Determinación de la viscosidad intrínseca. Para evaluar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ fue necesario determinar las viscosidades de las soluciones poliméricas a diferentes concentraciones en diferentes disolventes, así como las viscosidades de los diferentes disolventes. Las concentraciones no debían ser muy altas ya que la extrapolación de los datos a dilución infinita, resultaba difícil; normalmente la viscosidad relativa, $\eta_{\text{disolución}} / \eta_{\text{disolvente}}$, debe oscilar entre 1.2 y 2.0. Cuando ésta es

mayor a 2.0 se dan desviaciones de la linealidad en la relación entre la viscosidad específica y la concentración; para valores menores de 1.2, se condicionan las mediciones a las anomalías dependientes del viscosímetro como es la adsorción de las macromoléculas en la pared del capilar. El viscosímetro considera como medida de la viscosidad al tiempo que tarda en fluir un volumen de líquido, entre dos marcas a presión constante. Sin embargo, al fluir el líquido, la energía potencial del mismo se transforma en energía de fricción si es que el flujo no es infinitamente lento, y en energía cinética que es consumida por las corrientes espirales que se forman a la salida del capilar. Además, para que se forme un perfil parabólico de velocidades de flujo se requiere un cierto tiempo de recorrido. Estos efectos originan un aumento aparente en la viscosidad el cual debe ser corregido. Es por esto que el tiempo de flujo en el capilar debe ser corregido a consecuencia del efecto Hagenbach que considera las corrientes y la adsorción que se forma a la salida del capilar. Para viscosímetros cuyas constantes sean menores a 0.05 cSt/s, es necesario llevar a cabo la corrección sobre todo si los tiempos de flujo son menores a 200 segundos. La norma ASTM D446-89⁽³⁷⁾ muestra la forma de llevarla a cabo. Las diferencias de densidad entre la disolución y el disolvente deberán considerarse en las medidas de viscosidad efectuadas con compuestos de bajo peso molecular ya que en ese caso deberán medirse concentraciones elevadas para alcanzar los valores entre 1.2 y 2.0.

Materiales:

El siguiente material fue usado:

- viscosímetro
- vasos de precipitados
- probetas graduadas
- pipetas rectas graduadas
- termómetro de -10 a 200°C
- propipeta
- agitador magnético

- soportes universales
- anillos
- pinzas de tres dedos
- espátulas
- balanza analítica
- baño térmico

Reactivos:

- 1,4-dioxano (99.9%, J.T. Baker),
- bromuro de Sodio (99%, Sigma Chemical) para preparar disoluciones acuosas 0.1 y 1.5M.
- agua destilada
- poli(ácido acrílico) sintetizado

Las mediciones de viscosidad se hicieron con un viscosímetro Ubbelohde tipo 1C (constante de calibración 0.03 cSt/s). El viscosímetro fue puesto en un baño térmico y se cargó con las disoluciones diluidas y con los disolventes puros. Se permitió que el viscosímetro conteniendo al líquido, alcanzara la temperatura del baño; una vez que transcurrieron como mínimo 10 minutos,⁽³⁸⁾ se registraron 3 lecturas de tiempo con una precisión de décimas de segundo. El baño térmico a 15, 25 y 30°C, se controló con una precisión de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. La viscosidad corregida por usar un viscosímetro con constante de calibración menor a 0.05 cSt/s, se determinó. La expresión matemática que relaciona al volumen (V) del bulbo capilar, a la longitud (L) del capilar, al diámetro (d) del capilar, al tiempo (t), a la densidad del líquido (ρ) y a la constante (C) del viscosímetro es:⁽³⁷⁾

$$\eta = Ct\rho - \frac{E\rho}{t^2} \quad (10.1)$$

donde E se define como:

$$E = \frac{1.66V^{1.5}}{L\sqrt{Cd}} \quad (10.2)$$

La viscosidad reducida se obtuvo siguiendo el método de ASTM D2857-87.⁽³⁸⁾ Básicamente consiste primero, en obtener la viscosidad relativa:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{disolución\ corregida}}{\eta_{disolvente}}$$

Como segundo paso se procede a calcular la viscosidad específica:

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1$$

Finalmente se calcula la viscosidad reducida:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C_{disolución}}$$

Las viscosidades reducidas a diferentes concentraciones y temperaturas calculadas se llevaron a una gráfica de viscosidad reducida vs concentración para determinar la viscosidad intrínseca. La ordenada al origen (concentración cero) de la gráfica η_{red} vs C, representa la viscosidad intrínseca.

Determinación de pesos moleculares. Los métodos para determinar el peso molecular se clasifican en absolutos, equivalentes y relativos. Los primeros calculan el peso molecular directamente de mediciones cuantitativas y no necesita conocerse la estructura física y química de la macromolécula. Las mediciones cuantitativas se pueden hacer mediante determinaciones de propiedades coligativas, dispersión de luz o por sedimentación. Los métodos equivalentes requieren del conocimiento de la estructura química del polímero antes de calcular el peso molecular. El análisis de los grupos terminales es un ejemplo de estos métodos. Los métodos relativos miden propiedades que dependen de la estructura química y física de la macromolécula. La medición de la viscosidad de disoluciones poliméricas diluidas (menores al 3% en peso) es uno de los métodos usados para la determinación del peso molecular.⁽²⁷⁾

Los pesos moleculares se calcularon a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada -MHS- ($[\eta] = K Mv^v$) para cada sistema donde los parámetros K y v de la ecuación son valores absolutos que fueron obtenidos por dispersión de luz. Los valores de K y v fueron suministrados por la literatura.

Determinación de los Parámetros moleculares. Con los valores de $[\eta]$ y Mv se calcularon en condiciones theta y no-theta, los factores de expansión lineal, α_η , ecuación 6.33; el parámetro de interacción, B; el parámetro asociado con el impedimento estérico, A, ecuación 6.18; la distancia cuadrática media extremo-extremo, $\langle R^2 \rangle$, ecuación 6.31; el radio de giro cuadrático medio, $\langle S^2 \rangle$, ecuación 6.32; el factor de conformación, σ , ecuación 6.29; y el volumen excluido, z, ecuación 6.20. El parámetro B se obtuvo de las pendientes de las gráficas de los modelos de Flory-Fox-Schaeffgen, (FFS), ecuación 6.22; de Stockmayer-Fixman, (SF), ecuación 6.23; y de Berry, (B), ecuación 6.25.

En las diferentes ecuaciones de los modelos termodinámicos propuestos, aparece la constante Φ . Investigaciones teóricas y experimentales han demostrado que Φ no depende ni de la constitución ni de la configuración del polímero ni de la naturaleza química del disolvente usado.⁽²⁷⁾ Φ está únicamente relacionado con la expansión del polímero enrollado en el disolvente, como un factor de proporcionalidad entre el radio de giro o la distancia extremo-extremo, y el volumen hidrodinámico. El valor Φ se puede calcular mediante la ecuación:

$$\Phi = \Phi_0 (1 - 2.63\varepsilon + 2.86\varepsilon^2) \quad (10.3)$$

donde Φ_0 es el valor en el estado theta.

El parámetro ε de la ecuación 10.3 se determina a partir de:

$$v = 0.5(1 + 3\varepsilon) \quad (10.4)$$

donde v es el coeficiente de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

Φ adquiere valores para dos casos:

- cuando se relaciona con $\langle R^2 \rangle$ o
- cuando se relaciona con $\langle S^2 \rangle$.

Si Φ_0 está relacionado con $\langle S^2 \rangle$, entonces $\Phi_0 = 4.18 \times 10^{22}$ dL/mol cm³; si está relacionado con $\langle R^2 \rangle$, entonces, $\Phi_0 = 2.84 \times 10^{21}$ dL/mol cm³.

c) SINTESIS DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III): CoPA.

Se hicieron reacciones de neutralización para dos grupos. Un grupo contempló la neutralización con óxido de cobalto III y el segundo grupo contempló la neutralización con fluoruro de cobalto III.

Materiales:

El siguiente material se usó:

- espátula
- vidrios de reloj
- balanza analítica
- pipetas rectas graduadas
- propipeta
- ventanas para IR de AgCl

Reactivos:

Los siguientes reactivos fueron usados:

- CoF_3 (100%, Aldrich Chem. Co.)
- Co_3O_4 (95%, Union Miniere de Belgium)
- Disoluciones acuosas de PAA al 30% w/w. ($M_v = 8,000$ g/mol, preparadas en el laboratorio)

La preparación de los compuestos del poli(ácido acrílico) con los óxidos y sales metálicas, se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Poli(ácido acrílico) mezclado con Co_3O_4 :

En un mismo vidrio de reloj se pesaron por separado usando una balanza analítica, la disolución acuosa de PAA y el óxido. El óxido es un polvo de color negro opaco. La disolución acuosa es transparente. Se mezclaron continuamente con una espátula a una temperatura ambiente de 18 °C durante 60 segundos. El conteo del tiempo se inició al momento de ponerse en contacto ambos materiales. Cuando se mezclaron, la masa reaccionante adquirió un color negro brillante y se formó una pasta viscosa. Transcurridos los 60 segundos, se tomó una porción de la pasta y se colocó sobre una ventana de AgCl, en forma extendida. Se usó la ventana de cloruro de plata por ser un material insoluble al agua. Se seleccionó una zona poco concentrada de la pasta para evitar que el espectrómetro IR registrara espectros poco definidos, es decir, saturados. Se inició la obtención de espectros a diferentes tiempos. Al final del experimento se observó que la pasta, tanto la que estaba situada en el vidrio de reloj donde se hizo la mezcla (reacción de neutralización), como la que estaba sobre la ventana de AgCl (inicialmente de color negro brillante) habían adquirido un color negro pálido. Esto se debió a que el agua de la disolución de PAA se había evaporado; en otras palabras, la pasta estaba seca y compacta señal de que el cemento se había consolidado. Este cemento es insoluble en agua.

2. Poli(ácido acrílico) mezclado con CoF_3 :

La disolución acuosa de PAA la cual fue tomada directamente del reactor de polimerización, y el fluoruro se pesaron , por separado en una balanza analítica con ayuda de un vidrio de reloj. El fluoruro es un polvo sensible a la humedad y de color gris verdoso pálido. La disolución acuosa es transparente. Se mezclaron continuamente con una espátula a una temperatura ambiente de 18 °C durante 60 segundos. El conteo del tiempo se inició al momento de ponerse en contacto ambos materiales. Cuando se mezclaron, la masa reaccionante adquirió un color amarillo rosado pálido con desprendimiento de un gas color blanco (producto de la reacción) que desapareció rápidamente de la masa, y se formó una pasta viscosa. Transcurridos los 60 segundos, se tomó una porción de la pasta y se colocó sobre una ventana de AgCl, en forma extendida. Se

seleccionó una zona poco concentrada de la pasta para evitar que el espectrómetro IR registrara espectros poco definidos. Se inició la obtención de espectros a diferentes tiempos. Al final del experimento se observó que ambas pastas tanto la que estaba en el vidrio de reloj como la que estaba sobre la ventana de AgCl, inicialmente de color amarillo rosado, habían adquirido un color verde oscuro y estaban secas. El agua de la disolución de PAA se había evaporado. Este cemento es insoluble en agua.

d) CARACTERIZACION DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III).

IDENTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA.

La reacción entre el PAA con el óxido de cobalto III o con el fluoruro de cobalto III, es una reacción ácido-base. Tomando en cuenta la facilidad de detectar el cambio que ocurre en los grupos carboxílicos del poli(ácido acrílico) por análisis de espectroscopia de radiación infrarroja, se decidió utilizar esta técnica para identificar el nuevo material. Los espectros IR se registran dentro de un intervalo espectral de 4,000 a 400 cm^{-1} .

Materiales y equipo:

El siguiente material y equipo fue usado:

- espátula
- vidrios de reloj
- ventana de AgCl
- Espectrofotómetro Nicolet 510P con Microscopio Nicplan IR-Microscope.

Preparación de muestras:

Una vez preparado el poli(acrilato de cobalto III), CoPA, se tomó una pequeña porción que fue colocada sobre una ventana de AgCl. Las muestras estaban pigmentadas debido al color propio de las sales inorgánicas (negro para el Co_3O_4 , verde para el CoF_3) por lo que absorben fuertemente la radiación IR, enmascarando las bandas de la estructura orgánica. Para evitar esto se condensó el haz a fin de que llegara la suficiente energía al detector para lo cual se usó un espectrofotómetro con microscopio. Se hicieron 32 barridos por muestra a diferentes tiempos. Se seleccionaron las bandas características de los poli(ácidos carboxílicos) y las bandas características del CoO , Co_2O_3 y CoF_3 .

XI. RESULTADOS: ANALISIS Y DISCUSION

a) SINTESIS, IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DEL POLI(ACIDO ACRILICO):

SINTESIS:

I) POLIMERIZACION EN EMULSION EN FASE INVERSA

La reacción simplificada de la polimerización del ácido acrílico es: $nAA \rightarrow mPAA$ para lograr esta polimerización se probaron diferentes relaciones molares de disolvente, emulsificante, agua desionizada, iniciador y de monómero. La temperatura de polimerización también fue registrada. Se obtuvieron dos fases en el reactor; una fase líquida como se deseaba obtener, y otra fase sólida (sólido precipitado).

Las Tablas 11.1 y 11.2 muestran las cantidades en gramos y mol respectivamente, de los ingredientes empleados en las polimerizaciones. Estas cantidades se denominaron formulaciones. Básicamente, se probaron dos relaciones. La primera está representada por las formulaciones I a IV y la segunda por las formulaciones V a IX. La diferencia radica en la cantidad de disolventes usados (agua y tolueno). Esto último se aprecia con mayor claridad en la Tabla 11.2.

TABLA 11.1. CANTIDAD EN GRAMOS DE REACTIVOS USADOS EN LAS FORMULACIONES.

FORMULACION NUMERO	DISOLVENTE: TOLUENO	EMULSIFICANTE: MONOLEATO DE SORBITOL	AGUA	INICIADOR: PERSULFATO DE AMONIO	MONOMERO: ACIDO ACRILICO
	g				
I	64.4	1.18	11.50	0.003	10.089
II	64.4	1.80	11.50	0.003	10.089
III	64.4	1.80	11.50	0.030	10.089
IV	64.4	2.50	11.50	0.050	9.700
V	21.5	0.80	46.00	0.090	9.200
VI	21.5	0.80	46.00	0.050	9.200
VII	21.5	0.80	46.00	0.090	9.200
VIII	21.5	0.80	46.00	0.115	9.200
IX	21.5	0.80	46.00	0.200	9.200

TABLA 11.2. CANTIDAD MOLAR DE REACTIVOS USADOS EN LAS FORMULACIONES.

FORMULACION NUMERO	DISOLVENTE: TOLUENO	EMULSIFICANTE: MONOLEATO DE SORBITOL	AGUA	INICIADOR: PERSULFATO DE AMONIO	MONOMERO: ACIDO ACRILICO
	mol x 10 ⁴				
I	0.7	0.003	0.64	0.130	0.140
II	0.7	0.004	0.64	0.130	0.140
III	0.7	0.004	0.64	1.300	0.140
IV	0.7	0.006	0.64	2.200	0.140
V	0.2	0.002	2.56	3.900	0.130
VI	0.2	0.002	2.56	2.200	0.120
VII	0.2	0.002	2.56	3.900	0.120
VIII	0.2	0.002	2.56	6.800	0.120
IX	0.2	0.002	2.56	8.800	0.120

La Tabla 11.3 presenta el efecto que tienen las relaciones con la temperatura de polimerización y la cantidad de polímero obtenido.

TABLA 11.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SINTESIS DE POLIMERIZACION

FORMULACION NUMERO	TEMPERATURA DE POLIMERIZACION °C	PAA %	FASES OBTENIDAS
I	50	2.98±0.95	L/L
	60	3.28±0.16	L/L
	70	5.49±0.00	L/L
	75	11.96±0.00	L/S
	80	63.90±3.06	L/S
	95	68.62±0.00	L/S
II	50	4.62±1.17	L/L
III	50	5.25±0.88	L/L
	65	5.37±0.00	L/L
IV	43	75.00±0.00	L/S
	45	69.61±0.00	L/S
	59	45.55±0.00	L/S
	63	5.94±0.00	L/L
V	50	59.68±0.00	L/L
VI	40	ND	L/L
VII	40	7.08±1.17	L/L
	50	22.32±0.00	L/L
	54	62.41±0.00	L/S
	55	ND	L/S
	65	ND	L/S
VIII	40	ND	L/L
IX	40	ND	L/L
L/L: líquido-líquido		L/S: líquido-sólido	ND: no determinado

Analizando la primera relación de la Tabla 11.2, formulaciones I a IV, se advierte lo siguiente:

La temperatura de polimerización influye en el grado de polimerización ya que al aumentar ésta, el grado de polimerización se incrementó como se puede observar en la formulación I.

Revisando las formulaciones I y II a la temperatura de 50 °C, se nota la influencia del emulsificante dado que al aumentar del 2.98 al 4.62%, hay un incremento del 55% en la obtención del polímero.

Las formulaciones II y III a 50 °C presentan la influencia del iniciador. El rendimiento del polímero obtenido cambia del 4.62 % al 5.25 %; esto implica un aumento del 14% en la obtención del polímero.

En otras palabras, incrementar el contenido del emulsificante en 33% y del iniciador en 1000%, hace que la producción de polímero aumente 76% cuando se polimeriza a la temperatura de 50 °C. El polímero sintetizado se obtiene en forma de emulsión.

Incrementar el emulsificante en 50% y el iniciador en 69%, con respecto a la formulación I, como es el caso de la formulación IV favorece la obtención del polímero en vista de que se obtiene un 58% de polímero obtenido; pero existe un inconveniente. El polímero se obtiene en estado sólido lo que no concuerda con el objetivo de este estudio.

Para obtener el PAA en forma de emulsión, fue necesario polimerizar la formulación IV a 63 °C dando una cantidad de polímero que representa el 5.94% que al compararlo con las relaciones I y III a 60 °C, fue mayor por el hecho de aumentar el emulsificante y el iniciador.

La segunda relación de la Tabla 11.2 (formulaciones V a IX) permite hacer las siguientes observaciones:

Examinando la temperatura de 50 °C se determina que al aumentar el contenido del monómero de 0.12 a 0.13 mol (que representa un aumento del 8%), el polímero obtenido pasó de 22.32 a 59.68% lo que representa un aumento del 67% además de lograrse un producto en emulsión.

Comparando las dos relaciones se llegó a:

- La segunda relación produce más polímero a la temperatura de 50 °C. La formulación V produce 11 veces mayor cantidad de polímero que la formulación III. Con esto se comprueba que el iniciador tiene gran influencia sobre la polimerización, ya que pasó de 1.30 mol a 3.90 mol y se produjo más PAA; este resultado está de acuerdo con la bibliografía.^(1,13,14,16)
- Incrementar el contenido de la fase acuosa con respecto al contenido de la fase orgánica, produce más polímero como se observa en las Tablas 11.4 y 11.5. Cabe aclarar que la diferencia entre las formulaciones V y VII, radica en que la primera tiene mayor contenido de monómero y por tal razón, el polímero obtenido está en mayor cantidad.

TABLA 11.4. CONCENTRACION EN PESO DE REACTIVOS Y
RELACION FASE ORGANICA A FASE ACUOSA

FORMULACION NUMERO	CONCENTRACION EN PESO			RELACION FASE ORGANICA A FASE ACUOSA	PAA OBTENIDO A 50°C %
	MONOMERO EN FASE ACUOSA %	MONOMERO RESPECTO AL INICIADOR %	EMULSIFICANTE EN FASE ORGANICA %		
I	47	0.03	1.8	3:1	2.98
II	47	0.03	2.7	3:1	4.62
III	47	0.30	2.7	3:1	5.25
IV	47	0.50	3.7	3:1	ND
V	17	0.90	3.6	1:2.5	59.68
VI	17	0.50	3.6	1:2.5	ND
VII	17	1.00	3.6	1:2.5	22.32
VIII	17	1.68	3.6	1:2.5	ND
IX	17	2.20	3.6	1:2.5	ND
REF(11)	50	0.50	2-5	3:1	-

TABLA 11.5. CONCENTRACION MOLAR DE REACTIVOS Y
RELACION FASE ORGANICA A FASE ACUOSA

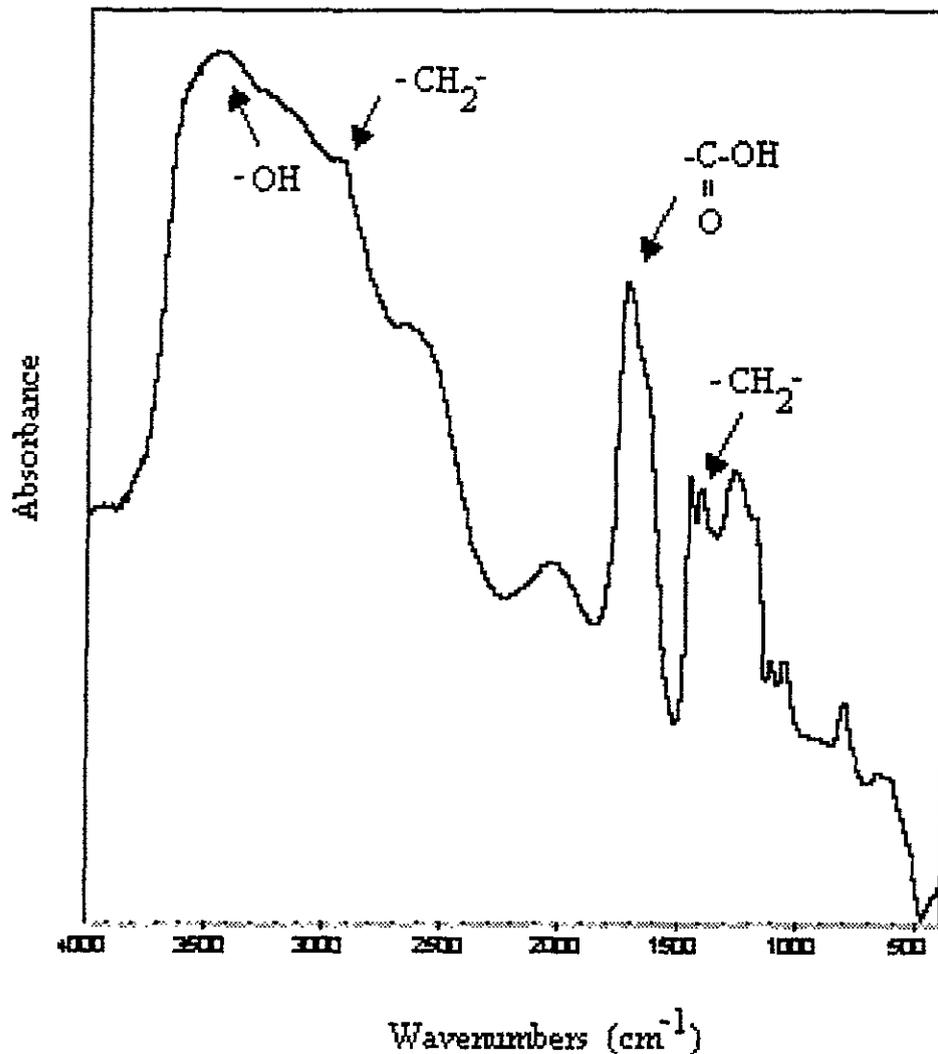
FORMULACION NUMERO	CONCENTRACION MOLAR			RELACION FASE ORGANICA A FASE ACUOSA	PAA OBTENIDO A 50°C %
	MONOMERO EN FASE ACUOSA %	MONOMERO RESPECTO A INICIADOR %	EMULSIFICANTE EN FASE ORGANICA %		
I	18	0.009	1.8	1:1	2.98
II	18	0.009	2.7	1:1	4.62
III	18	0.090	2.7	1:1	5.25
IV	18	0.160	3.7	1:1	ND
V	5	0.300	3.6	1:11.5	59.68
VI	5	0.160	3.6	1:11.5	ND
VII	5	0.300	3.6	1:11.5	22.32
VIII	5	0.500	3.6	1:11.5	ND
IX	5	0.700	3.6	1:11.5	ND

Este análisis y discusión de resultados llevaron a la decisión de emplear la segunda relación, representada por la formulación V, usando una temperatura de polimerización de 50°C para obtener el poli(ácido acrílico) en disolución acuosa.

IDENTIFICACION DEL POLIMERO POR ESPECTROSCOPIA

El siguiente paso fue obtener el espectro de IR del polímero sintetizado para identificar el material determinando los picos característicos que se marcan en la literatura.^(28,73) Una vez que la muestra fue secada y molida con KBr se obtuvo el IR correspondiente mostrado en la Figura 11.1.

FIGURA 11.1 ESPECTRO IR DEL POLI(ACIDO ACRILICO) SINTETIZADO



La fórmula química del poli(ácido acrílico) presenta grupos CH₂, C=O, OH, C-O, CH y C=C. Los subproductos de la reacción de polimerización fueron el tolueno, el mono-oleato de sorbitol que no

reaccionan, y el ácido acrílico que no polimerizó. El tolueno y el mono-oleato de sorbitol fueron retirados al momento de separar las dos fases con ayuda del embudo de separación. El ácido acrílico es extremadamente volátil por lo que a la temperatura de 40°C debió volatilizarse completamente. Por estas razones ni el tolueno ni el mono-oleato de sorbitol ni el ácido acrílico deben aparecer en el espectro IR. El persulfato de amonio deberá aparecer como una sal unida a un extremo de la cadena polimérica como lo marca el mecanismo propuesto de finalización de polimerización en emulsión en fase inversa y en todo caso, el pico detectado por IR, será muy pequeño.

Al analizar el espectro debemos encontrar grupos CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, OH , $\text{C}-\text{O}$ y CH , y ningún $\text{C}=\text{C}$. Como la muestra se secó no tenía que presentar una banda ancha característica del agua ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), en el espectro se observa esta banda. Esta banda se debe a la existencia de los grupos $-\text{OH}$ del ion carboxílico. Existe un pico en aproximadamente 2350 cm^{-1} que es el pico característico del CO_2 ambiental y que no se tomará en cuenta para el análisis de los espectros. En 1730 cm^{-1} está el pico característico del grupo de los ácidos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$). Existen otros picos que son característicos del PAA: en 2960 cm^{-1} hay un pico débil y ancho del grupo $-\text{CH}_2-$, en 1450 cm^{-1} un pico agudo característico del CH_2 . En 1400 y 1240 cm^{-1} están los picos que representan a los grupos OH y $\text{C}-\text{O}$ respectivamente. No se presentan picos característicos de $\text{C}=\text{C}$ como era de esperarse luego de la evaporación del ácido acrílico.

Con este análisis se determinó que el líquido obtenido en la polimerización fue el poli(ácido acrílico) en solución acuosa.

CARACTERIZACION DEL POLIMERO POR VISCOSIMETRIA

Las mediciones de viscosidad se hicieron en un viscosímetro tipo Ubbelohde 1C con una constante de calibración reportada por el fabricante de 0.03 cSt/s y cuyas dimensiones fueron: $V=4 \text{ cm}^3$, $L=9 \text{ cm}$, $C=0.03 \text{ cSt/s}=0.03 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ y $d=0.078 \text{ cm}$. La constante E se calculó usando la ecuación 10.2; se sustituyeron los valores de V, L, C y d; resultando con un valor de $30.50 \text{ mm}^2 \text{ s}$. La ecuación de la viscosidad corregida por usar un viscosímetro con constante de calibración menor a 0.05 cSt/s, fue obtenida. Los valores de C y E fueron sustituidos en la ecuación 10.1 con lo que la ecuación quedó como:

$$\eta = 0.03t\rho - \frac{30.50\rho}{t^2} \quad (11.1)$$

donde t es el tiempo de la medición en segundos, ρ es la densidad de la disolución en g/mL y la viscosidad en dL/g.

Mediciones viscosimétricas.

Para calcular la viscosidad intrínseca fue necesario determinar la viscosidad de disoluciones de polímeros a diferentes concentraciones así como la viscosidad del disolvente puro. La ordenada al origen (concentración cero) de la gráfica, η_{red} vs C, representa la viscosidad intrínseca. El 1,4-dioxano actúa como disolvente theta para el poli(ácido acrílico), la disolución acuosa de bromuro de sodio 0.1M actúa como disolvente no-theta para el poli(ácido acrílico). La viscosidad intrínseca en condiciones theta se representa como $[\eta]_{\theta}$, la viscosidad intrínseca en condiciones no-theta se representa como $[\eta]$. La Tabla 11.6 presenta los resultados obtenidos por este método.

TABLA 11.6 VISCOSIDAD INTRINSECA $[\eta]$ EN dL/g

	$[\eta]^\theta$	$[\eta]$
	1,4-dioxano @ 30°C	NaBr 0.1M @ 25°C
PE-50	3.4323	1.2399
PE-49	3.2802	-
PE-46	2.2476	0.7823
PE-51	2.1200	1.8300
PE-44	1.3844	-
PE-48	0.8480	-

Determinación de los pesos moleculares viscosimétricos.

Con los valores de $[\eta]$ y las constantes K y ν de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada donde el 1,4-dioxano a 30°C actúa como disolvente theta y la disolución acuosa de NaBr 0.1M a 25 °C como disolvente no-theta, se calcularon los pesos moleculares viscosimétricos, Mv. Los valores de las constantes K y ν usados para estos dos sistemas son reportados por Okamoto⁽³⁹⁾ y Brandrup⁽⁴⁰⁾.

$$[\eta] = 8.50 \times 10^{-4} Mv^{0.500} \quad \text{1,4-dioxano @ 30°C} \quad (11.2)$$

$$[\eta] = 3.12 \times 10^{-4} Mv^{0.755} \quad \text{NaBr 0.1M @ 25°C} \quad (11.3)$$

Los resultados se muestran en la Tabla 11.7.

TABLA 11.7 PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO, M_v , EN g/mol

	1,4-dioxano @ 30°C	NaBr 0.1M @ 25°C
PE-50	16,305,444	58,507
PE-49	14,892,335	-
PE-46	6,991,980	31,791
PE-51	6,220,000	98,000
PE-44	2,652,683	-
PE-48	995,300	-

La Tabla 11.7 presenta que los pesos moleculares viscosimétricos de las diferentes muestras en estado theta variaron entre 16×10^6 y 1×10^6 g/mol.

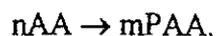
Uno de los objetivos particulares era obtener pesos moleculares viscosimétricos en estado theta no mayores a 50,000 g/mol por lo que el método de polimerización en emulsión en fase inversa no es conveniente usarlo.

Por lo anterior, se optó usar la polimerización en solución acuosa para continuar con el estudio que se marca en los objetivos.

SINTESIS:

II) POLIMERIZACION EN SOLUCION

La reacción de polimerización en solución acuosa se llevó a cabo en presencia de alcohol isopropílico y persulfato de amonio como agente de transferencia e iniciador respectivamente, para producir el poli(ácido acrílico) en disolución acuosa de acuerdo con la reacción general:



Las relaciones en peso usadas se marcan en la Tabla 11.8

TABLA 11.8. CANTIDAD EN GRAMOS PARA LA POLIMERIZACION EN SOLUCION ACUOSA

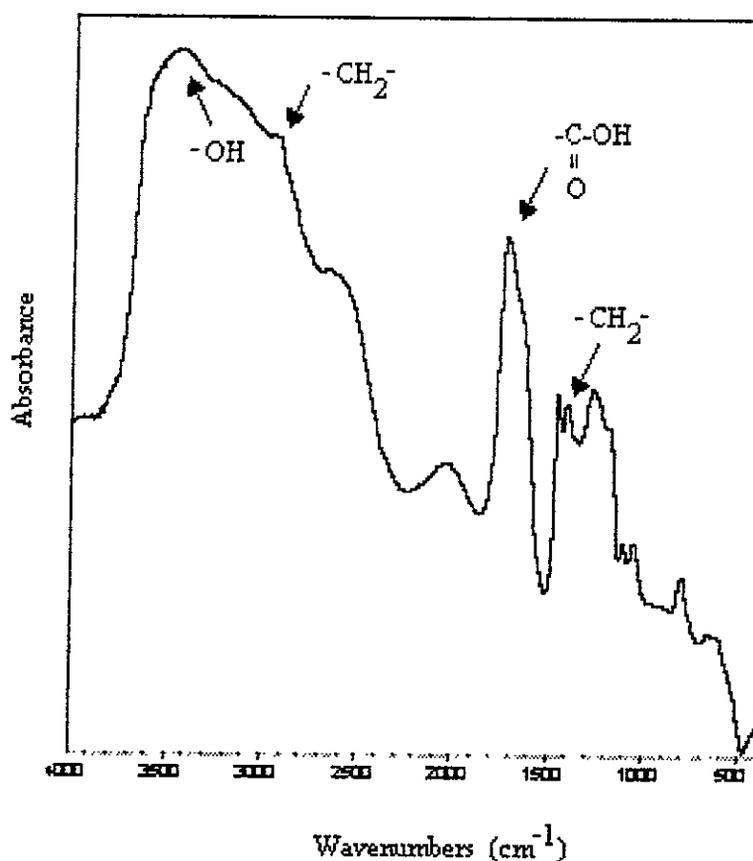
FORMULA NUMERO	AGENTE DE TRANSFERENCIA: ISOPROPANOL	AGUA	INICIADOR: PERSULFATO DE AMONIO	MONOMERO: ACIDO ACRILICO
		g		
1	3.12	72	1	21.20
2	7.02	147	2	43.46
3	3.90	147	2	43.46
4	1.56	147	2	43.46
5	7.02	147	2	43.46
6	7.89	146	2	41.06

La cantidad de polímero sintetizado se mantuvo entre 27 y 30% siempre en estado de disolución.

IDENTIFICACION DEL POLIMERO POR ESPECTROSCOPIA

El siguiente paso fue identificar el material mediante su espectro IR. Una vez secada la muestra y molida con KBr se obtuvo el IR. El alcohol isopropílico que no participó y el ácido acrílico que no polimerizó, no deben aparecer en el espectro del PAA. El ácido acrílico y el alcohol isopropílico son extremadamente volátiles por lo que a la temperatura de 40°C debieron evaporarse completamente. El persulfato de amonio deberá aparecer como una sal unida a un extremo de la cadena polimérica y será muy pequeño. El IR es muy parecido al mostrado en la Figura 11.1.

FIGURA 11.1 ESPECTRO IR DEL POLI(ACIDO ACRILICO) SINTETIZADO



Al analizar el espectro IR como se hizo en la polimerización por emulsión en fase inversa, se concluyó que el líquido obtenido en esta polimerización fue el poli(ácido acrílico) en solución acuosa.

CARACTERIZACION DEL POLIMERO POR VISCOSIMETRIA

Mediciones viscosimétricas.

Staudinger⁽⁷⁸⁾ hizo mención de la utilidad de las mediciones viscosimétricas en disoluciones diluidas de polímeros como un medio de caracterización. Las moléculas de los polímeros poseen la capacidad de incrementar bastante la viscosidad del líquido en el cual están disueltos, inclusive estando en bajísimas concentraciones. Esto es una manifestación del carácter voluminoso de la cadena molecular que está enrollada al azar; la influencia del polímero sobre la viscosidad del medio está relacionada estrechamente con los efectos de fricción encontrados en la difusión y sedimentación de polímeros en disolución. En otras palabras, la viscosidad intrínseca que representa la capacidad de un polímero para aumentar la viscosidad, aumenta con el peso molecular; por lo tanto, las mediciones de viscosidad dan una medida del peso molecular del polímero. Un valor absoluto del peso molecular del polímero no puede ser derivado a partir de mediciones viscosimétricas de disoluciones. La dependencia de la viscosidad intrínseca con el peso molecular puede establecerse más o menos empíricamente por comparación con determinaciones del peso molecular obtenidas por métodos absolutos como la dispersión de luz por ejemplo.

Al igual que en las muestras obtenidas por polimerización en emulsión en fase inversa, se calcularon las viscosidades usando la ecuación 11.1 para después obtener las viscosidades reducidas a diferentes concentraciones y temperaturas de los disolventes. Estos últimos se llevaron a una gráfica de viscosidad reducida vs concentración para determinar la viscosidad intrínseca. La ordenada al origen (concentración cero) de la gráfica, η_{red} vs C, representa la viscosidad intrínseca.

La disolución acuosa de NaBr 1.5M actúa como disolvente theta para el PAA.

La Figura 11.2 muestra la gráfica de η_{red} -concentración de algunas disoluciones de PAA en 1,4-dioxano. La Figura 11.3 presentan los comportamientos lineales en los sistemas de NaBr 1.5M y NaBr 0.1M para varias muestras de PAA. Al extrapolar cada recta a concentración cero se obtuvo la viscosidad intrínseca $[\eta]$, los valores así obtenidos se muestran en la Tabla 11.9.

FIGURA 11.2. GRAFICA η_{red} -CONCENTRACION DE DISOLUCIONES DE PAA EN 1,4-DIOXANO

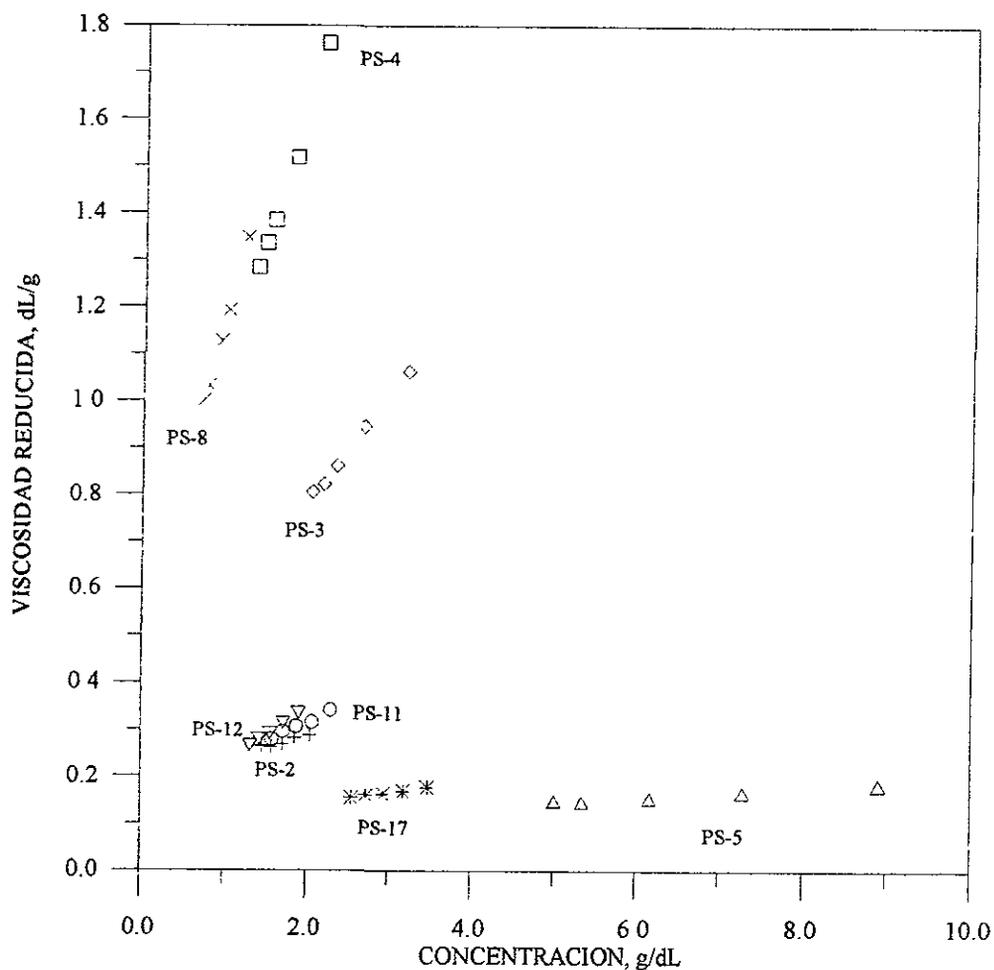


FIGURA 11.3. GRAFICA η_{red} -CONCENTRACION DE DISOLUCIONES DE PAA EN NaBr ACUOSO

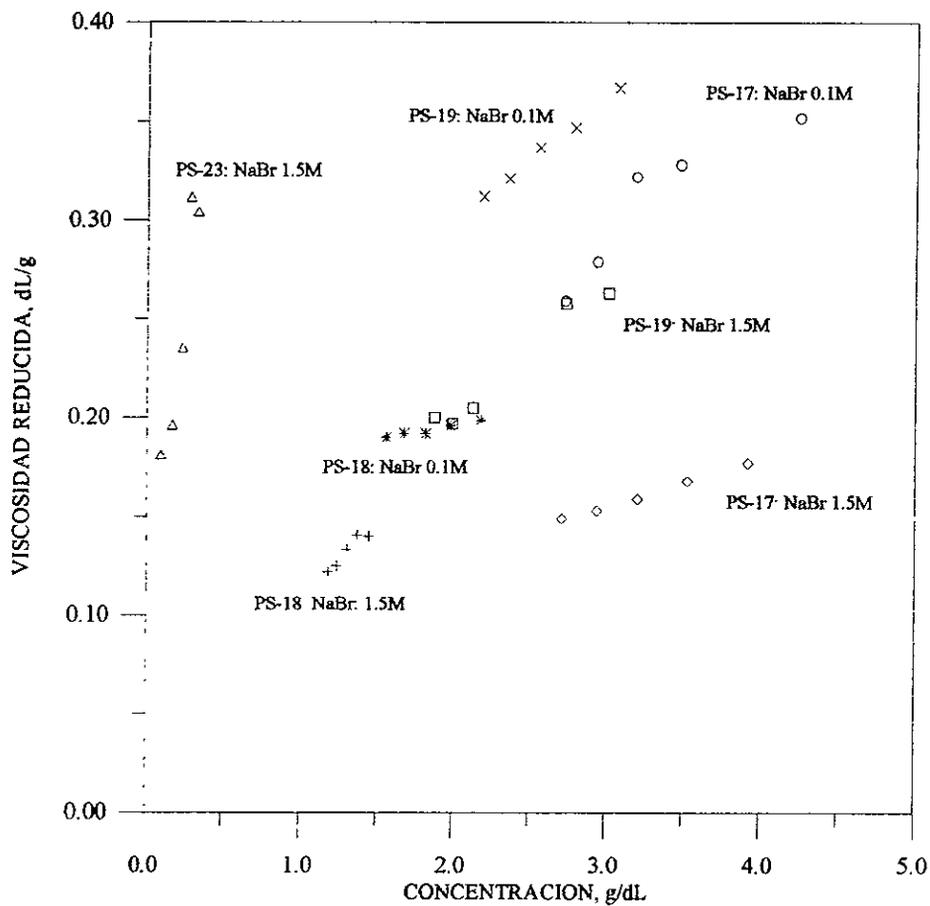


TABLA 11.9. VISCOSIDAD INTRINSECA, dL/g

	[η] ⁰		[η]
	1,4-dioxano	NaBr 1.5M	NaBr 0.1M
	dL/g		
PS-19	-	0.0716	0.1752
PS-17	0.0925	0.0940	0.2133
PS-23	0.0800	0.1090	0.2748
PS-18	-	0.1240	0.2705
PS- 5	0.0991	-	-
PS-12	0.1020	-	-
PS-11	0.1330	-	-
PS- 2	0.1925	-	-
PS-13	0.2800	-	-
PS- 3	0.3341	-	-
PS- 8	0.4763	-	-
PS- 4	0.4870	-	-

Las gráficas de η_{esp}/C usualmente son lineales para valores de $\eta_{\text{rel}} < 2$ y se ha señalado⁽⁷⁹⁾ que las pendientes de esas gráficas para un sistema polímero-disolvente dado, varían aproximadamente con el cuadrado de la viscosidad intrínseca. Huggins propuso una ecuación que relaciona ambas viscosidades:

$$\frac{\eta_{\text{esp}}}{C} = \eta_{\text{red}} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (11.2)$$

donde k' es aproximadamente constante para una serie de polímeros en un determinado disolvente. Usualmente pero no siempre, k' oscila entre 0.35 y 0.40.⁽⁸⁰⁾ Polímeros conduciendo cargas eléctricas como los polielectrolitos, presentan comportamientos diferentes por lo que podría no haber congruencia con la ecuación 11.2.

La viscosidad intrínseca también puede definirse como:

$$[\eta] = \left[\frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C} \right]_{C \rightarrow 0}$$

por lo que Kraemer⁽⁸¹⁾ propuso su ecuación:

$$\frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C} = [\eta] + k''[\eta]^2 C \quad (11.3)$$

Generalmente la k'' es negativa y de menor magnitud que k' ; por lo tanto la relación $(\ln \eta_{\text{rel}})/C$ cambia muy poco con la concentración en comparación con el valor de η_{red} . Por esta razón la extrapolación propuesta por Kraemer es preferible que la extrapolación propuesta por Huggins. Algebraicamente ambas pendientes están relacionadas por:

$$k' + k'' = 0.5 \quad (11.4)$$

Dos consideraciones deben tomarse en cuenta:

- ambas líneas deberán coincidir en la extrapolación a concentración cero, y
- la suma de las pendientes de ambas ecuaciones deberá ser 0.5.

Si una de estas consideraciones no se cumple, quiere decir que el polimero disuelto presenta fenómenos de agregación molecular o bien, efectos iónicos a causa del disolvente.

Si el valor de la viscosidad intrínseca es alto (mayor a 4 dL/g) probablemente la viscosidad depende apreciablemente de la rapidez de corte en el intervalo de operación del viscosímetro.

Se seleccionaron dos polimeros (PS-17 y PS-23) disueltos en 1,4-dioxano, NaBr 1.5M y en NaBr 0.1M para obtener las viscosidades intrínsecas mediante las extrapolaciones propuestas por Huggins y Kraemer y determinar si se cumplen ambas consideraciones. Los resultados se muestran en la Tabla 11.10

TABLA 11.10. VISCOSIDADES INTRINSECAS EN dL/g Y CONSTANTES DE LAS ECUACIONES DE HUGGINS (k') Y KRAEMER (k'').

POLIMERO	MODELO	DIOXANO		NaBr 1.5M		NaBr 0.1M	
		$[\eta]$	k' o k''	$[\eta]$	k' o k''	$[\eta]$	k' o k''
PS-17	Huggins	0.0925	2.368	0.0940	3.516	0.2133	4.589
	Kraemer	0.0931	0.576	0.0936	0.650	0.2033	0.462
PS-23	Huggins	0.0800	177.312	0.1090	66.990	0.2748	2.900
	Kraemer	0.0724	120.320	0.1060	53.550	0.2745	2.670

Al analizar las viscosidades intrínsecas se debe esperar que la disolución acuosa de NaBr 0.1M presente un valor alto con respecto a los otros disolventes. La disolución acuosa de NaBr 1.5M debe presentar un valor mayor que el presentado por el 1,4-dioxano pero menor que el mostrado por la disolución acuosa de NaBr 0.1M. Esto es:

$$[\eta]_{\text{NaBr 0.1M}} > [\eta]_{\text{NaBr 1.5M}} > [\eta]_{\text{1,4-dioxano}}$$

Esto se debe a que las viscosidades de disoluciones de polielectrolitos muestran una dependencia con la concentración lo cual los distingue de los polímeros no-iónicos donde en éstos últimos, la viscosidad reducida aumenta gradualmente con el incremento de la concentración; mientras que los polielectrolitos experimentan un marcado aumento con la dilución llegando a valores en diluciones altas, bastante más grandes que los esperados para el polímero en ausencia de cargas eléctricas.⁽⁸⁰⁾

Si observamos los valores de $[\eta]$ para PS-17, se nota que la viscosidad intrínseca en dioxano es la de menor magnitud y la de NaBr 0.1M la de mayor dimensión, quedando en medio de ambas el valor en NaBr 1.5M. Similar comportamiento presentan las disoluciones de PS-23. Con esto, los resultados están perfectamente congruentes con la teoría de que a mayor dilución, mayor viscosidad intrínseca. Los valores de las viscosidades intrínsecas están relativamente cercanas entre sí para cada disolvente lo cual es congruente con la teoría de que ambas ecuaciones deben extrapolar en el mismo valor a concentración cero. Sin embargo, existen problemas de efectos iónicos con los disolventes; ya que la suma de las constantes k' y k'' en ningún momento es cercana a 0.5. Es de hacerse notar que en todos los casos, k'' , siempre es la constante con menor magnitud.

Determinación de pesos moleculares viscosimétricos.

Con la finalidad de conocer cuánto variaba el peso molecular del PAA disuelto en los tres diferentes disolventes, se seleccionaron 4 muestras (PS-17, PS-18, PS-19 y PS.23). Con los valores de $[\eta]$ y las constantes K y ν de sus respectivas ecuaciones de Mark-Houwink-Sakurada donde el 1,4-dioxano a 30°C y la solución acuosa de NaBr 1.5M a 15°C actúan como disolventes theta (condiciones no-perturbadas) y la solución acuosa de NaBr 0.1M como disolvente no-theta (condición perturbada), se calcularon los pesos moleculares viscosimétricos, M_v . Las constantes usadas para estos tres sistemas son reportados por Okamoto⁽³⁹⁾ y Brandrup⁽⁴⁰⁾.

$$[\eta] = 8.50 \times 10^{-4} Mv^{0.500} \quad \text{1,4-dioxano @ } 30^{\circ}\text{C} \quad (11.5)$$

$$[\eta] = 12.40 \times 10^{-4} Mv^{0.500} \quad \text{NaBr 1.5M @ } 15^{\circ}\text{C} \quad (11.6)$$

$$[\eta] = 3.12 \times 10^{-4} Mv^{0.755} \quad \text{NaBr 0.1M @ } 25^{\circ}\text{C} \quad (11.7)$$

Los resultados se muestran en la Tabla 11.11.

TABLA 11.11 PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO, Mv, EN g/mol

	1,4-dioxano @ 30°C	NaBr 1.5M @ 15°C	NaBr 0.1M @ 25°C
PS-19	-	3,333	4,380
PS-17	11,842	5,740	5,685
PS-23	8,850	7,727	7,952
PS-18	-	9,960	7,780
PS- 5	13,593	-	-
PS-12	14,400	-	-
PS-11	24,500	-	-
PS- 2	51,289	-	-
PS-13	108,000	-	-
PS- 3	154,495	-	-
PS- 8	313,995	-	-
PS- 4	328,262	-	-

Si analizamos las dos muestras, PS-17 y PS-23, que fueron disueltas en los tres disolventes encontramos lo siguiente:

Los valores de $[\eta]$ son congruentes con la teoría como ya se mencionó; sin embargo, la muestra marcada como PS-17 obtiene un alto valor de Mv estando disuelta en dioxano y valores de Mv muy similares en los disolventes acuosos. Esto se explica porque al disolver a PS-17 en dioxano, la disolución se tornaba ligeramente turbia lo que significaba que había una precipitación del polímero y se traduce en un aumento del peso molecular viscosimétrico; este fenómeno únicamente se presentó con esta muestra, las demás muestras nunca lo presentaron independientemente del disolvente que se tratara. La muestra marcada como PS-23 presenta

valores de peso molecular viscosimétrico promedio del mismo orden de magnitud (8×10^3 g/mol).

El mismo comportamiento presentan las muestras PS-18 y PS-19.

Como se puede observar la diferencia no es muy grande considerando que las muestras no fueron fraccionadas sino que solamente fueron purificadas, por lo que la distribución de pesos moleculares debe ser amplia. Por esta razón podemos decir que los pesos moleculares viscosimétricos obtenidos con el sistema PAA-1,4-dioxano son confiables y se procedió a la determinación de las restantes muestras como se muestra en la Tabla 11.11.

Considerando que se deseaban pesos moleculares viscosimétricos bajos que puedan ser utilizados en aplicaciones dentales, se decidió usar la polimerización por solución para cumplir el objetivo particular de sintetizar PAA partiendo de ácido acrílico vía una reacción de radicales libres.

Determinación de los Parámetros moleculares.

El radio cuadrático medio no-perturbado es uno de los dos parámetros moleculares básicos que representa las interferencias de corto alcance en la cadena y suministra valiosa información relacionada con la estructura de la cadena. Esto puede obtenerse a partir de mediciones a temperatura θ , con ayuda de dispersión de luz. Mediciones de viscosimetría usando polímeros disueltos en disolventes theta también permiten estimar las dimensiones moleculares no-perturbadas. Con los valores de Mv en 1,4-dioxano, se calculó $[\eta]$ para las muestras de NaBr 1.5M y NaBr 0.1M (Tabla 11.12). Para resaltar los valores calculados se usa *letra cursiva que representan las viscosidades intrínsecas calculadas*.

TABLA 11.12. VISCOSIDAD INTRINSECA EXPERIMENTAL Y CALCULADA DE LAS
DISOLUCIONES DE PAA EN TRES DIFERENTES DISOLVENTES, dL/g

	$[\eta]^\theta$		$[\eta]$
	1,4-dioxano	NaBr 1.5M	NaBr 0.1M
	dL/g		
PS-19	-	0.0716	0.1752
PS-17	0.0925	0.0940	0.2133
PS-23	0.0800	0.1090	0.2748
PS-18	-	0.1240	0.2705
PS- 5	0.0991	0.1446	0.4119
PS-12	0.1020	0.1488	0.4302
PS-11	0.1330	0.1940	0.6423
PS- 2	0.1925	0.2808	1.1226
PS-13	0.2800	0.4085	1.9767
PS- 3	0.3341	0.4874	2.5810
PS- 8	0.4763	0.6948	4.4089
PS- 4	0.4870	0.7104	4.5593

Con los valores de $[\eta]$ experimentales y calculados, y los pesos moleculares de cada sistema se construyeron las gráficas de los diferentes modelos propuestos dando los respectivos valores de sus pendientes y sus ordenadas al origen para después calcular los valores de K y B de los tres disolventes usados con los modelos termodinámicos propuestos y poder hacer comparaciones entre los diferentes modelos para obtener las dimensiones del PAA disuelto.

Flory y Fox⁽²¹⁾ sugirieron que la $[\eta]$ en condiciones theta, podría ser considerada como una medida de la relación del volumen efectivo hidrodinámico del polimero con su peso molecular. Ellos consideraron el radio del volumen hidrodinámico como la distancia extremo-extremo y lo hicieron proporcional a la $[\eta]$:

$$[\eta]_0 \propto \frac{\langle R^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{M}$$

donde la constante de proporcionalidad es Φ y la ecuación finalmente quedó como:

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{\langle R^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{M}$$

La constante de proporcionalidad Φ es una constante universal llamada Constante de Viscosidad de Flory. El valor exacto de Φ es difícil de determinar. La incertidumbre en los valores experimentales de $[\eta]_0$ y de $\langle R^2 \rangle$ pueden contribuir a errores considerables. Flory y Fox estimaron un valor de Φ de 2.1×10^{21} a partir de un conjunto de datos experimentales mientras que Kirkwood y Riseman dieron valores de 3.6×10^{21} . Los valores de los exponentes dependen de las unidades de $[\eta]_0$ y de $\langle R^2 \rangle$. Si $[\eta]_0$ está en dL/g y $\langle R^2 \rangle$ en cm^2 , entonces es 10^{21} . Si $[\eta]_0$ está en cm^3/g y $\langle R^2 \rangle$ en cm^2 , entonces es 10^{23} . Muchos investigadores hacen depender sus estudios de valores teóricos; por ejemplo, Sun⁽⁸²⁾ y Flory⁽⁸⁰⁾ proponen 2.2×10^{21} para el PAA en 1,4-dioxano. No obstante, el mejor valor para Φ parece presentarse como $2.1 \pm 0.2 \times 10^{21}$ cuando $\langle R \rangle$ está expresado en cm, M en g/mol y $[\eta]$ en dL/g. Por lo anterior, se decidió obtener Φ para los sistemas de 1,4-dioxano, NaBr 1.5M y NaBr 0.1M.

Para los sistemas theta (1,4-dioxano y NaBr 1.5M) ν adquiere el valor de 0.50 que sustituyéndolo en la ecuación 10.4, obtiene un valor de $\epsilon = 0$. Asumiendo que existe una relación con $\langle R \rangle$ y usando la ecuación 10.3 se obtiene un valor de $\Phi = \Phi_0 = 2.84 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$.

Al sustituir en la ecuación 10.4 el exponente de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada $\nu = 0.755$, en el sistema no-theta, se obtiene $\epsilon = 0.17$. Asumiendo la relación con $\langle R \rangle$ y usando la ecuación 10.3, se obtiene $\Phi = 1.34 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$.

Los valores de la constante Φ que se usaron en este estudio fueron:

- Sistema theta: $\Phi = 2.84 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$
- Sistema no-theta: $\Phi = 1.34 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$

Las Tablas 11.13, 11.14, y 11.15 muestran los parámetros K, B, A y σ calculados para los polímeros disueltos en 1,4-dioxano, en NaBr 1.5M y en NaBr 0.1M. También se muestran los

valores de la constante Φ_0 que se usaron para cada modelo. Los valores del factor de conformación, σ , fueron calculados con las expresiones 6.29 y 6.30.

TABLA 11.13. PARAMETROS MOLECULARES DE PAA DISUELTO EN 1,4 DIOXANO

$$[\eta] = 8.5 \times 10^{-4} M^{0.5}$$

$$\Phi_0 = 2.84 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$$

MODELO	K dL/g	B cm ³	A cm	σ
FFS	8.453×10^{-4}	29.03×10^{-31}	6.677×10^{-9}	1.839
SF	8.425×10^{-4}	75.73×10^{-31}	6.677×10^{-9}	1.839
B	8.453×10^{-4}	44.52×10^{-31}	6.677×10^{-9}	1.839

TABLA 11.14. PARAMETROS MOLECULARES DE PAA DISUELTO EN NaBr 1.5M

$$[\eta] = 12.4 \times 10^{-4} M^{0.5}$$

$$\Phi_0 = 2.84 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$$

MODELO	K dL/g	B cm ³	A cm	σ
FFS	12.37×10^{-4}	114.5×10^{-31}	7.581×10^{-9}	2.089
SF	12.37×10^{-4}	288.9×10^{-31}	7.581×10^{-9}	2.089
B	12.37×10^{-4}	175.4×10^{-31}	7.581×10^{-9}	2.089

TABLA 11.15. PARAMETROS MOLECULARES DE PAA DISUELTO EN NaBr 0.1M

$$[\eta] = 3.12 \times 10^{-4} M^{0.755}$$

$$\Phi_0 = 1.34 \times 10^{21} \text{ dL/mol cm}^3$$

MODELO	K dL/g	B cm ³	A cm	σ
FFS	5.017×10^{-4}	7.042×10^{-26}	7.208×10^{-9}	1.986
SF	14.86×10^{-4}	2.530×10^{-26}	10.35×10^{-9}	2.852
B	6.835×10^{-4}	6.845×10^{-26}	7.990×10^{-9}	2.201

Se calcularon $\langle R^2 \rangle$ y $\langle S^2 \rangle$ de acuerdo a las ecuaciones 6.31 y 6.32. La Figura 11.4 muestra el comportamiento del radio de giro cuadrático medio con el peso molecular de los tres sistemas. La gráfica se presenta en coordenadas logarítmicas para apreciar el comportamiento de los tres sistemas. Un análisis de la Figura 11.4 lleva a determinar que tanto la distancia extremo-extremo y el radio de giro, son mayores en la disolución acuosa de NaBr 0.1M que en las disoluciones theta como era de esperarse por los efectos de hinchamiento del PAA.

Las Tablas 11.13, 11.14 y 11.15 presentan los coeficientes de rigidez, σ , calculados con las ecuaciones 6.29 y 6.30. Brandrup⁽⁴⁰⁾ reporta valores de 1.83 para el PAA en 1,4-dioxano @ 30°C y 2.38 para PAA en NaBr 1.5M @ 15°C. El coeficiente en 1,4-dioxano concuerda perfectamente con el valor reportado no así el coeficiente del NaBr donde existe una diferencia ya que se obtiene 2.03 y el reportado es de 2.38.; esta diferencia podría deberse a que no se fraccionaron las muestras de PAA. Sin embargo, el hecho de que el coeficiente de rigidez de la solución acuosa de NaBr sea mayor que el coeficiente de rigidez del disolvente orgánico, significa que el polímero es más flexible en la disolución inorgánica que en la orgánica a pesar de que ambos sistemas se comportan como malos disolventes por tener un valor de v igual a 0.5 en la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS).

La Figura 11.5 presenta el comportamiento, calculado con la ecuación 6.20, del volumen excluido del polímero con el peso molecular. La gráfica se presenta en escala logarítmica para apreciar el comportamiento de los tres sistemas. Se aprecia que a mayor contenido de agua (NaBr 0.1M), el volumen excluido z se incrementa, es decir, el poli(ácido acrílico) experimenta hinchamiento.

FIGURA 11.4. COMPORTAMIENTO DE $\langle R^2 \rangle$ CON EL PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO EN TRES DISOLVENTES

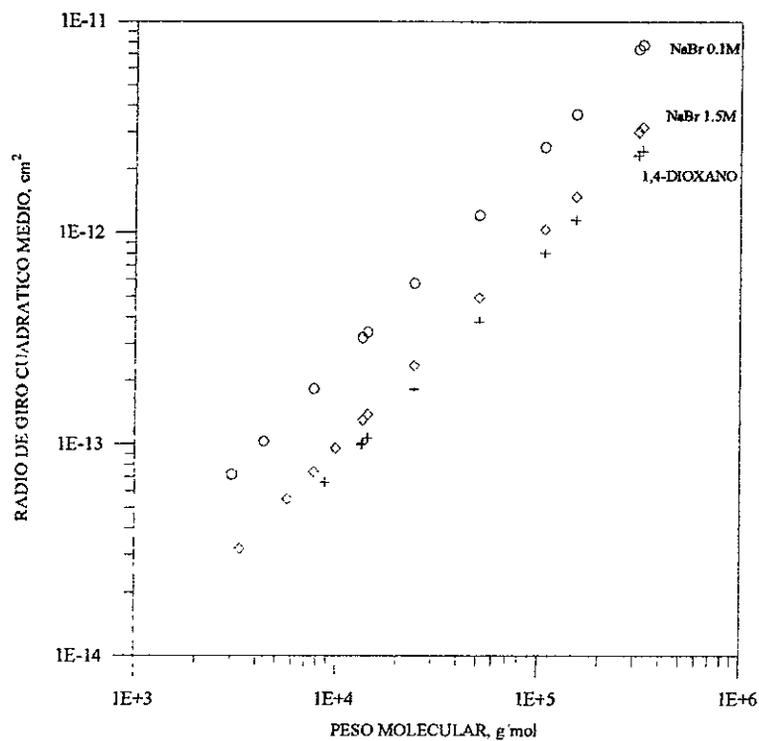
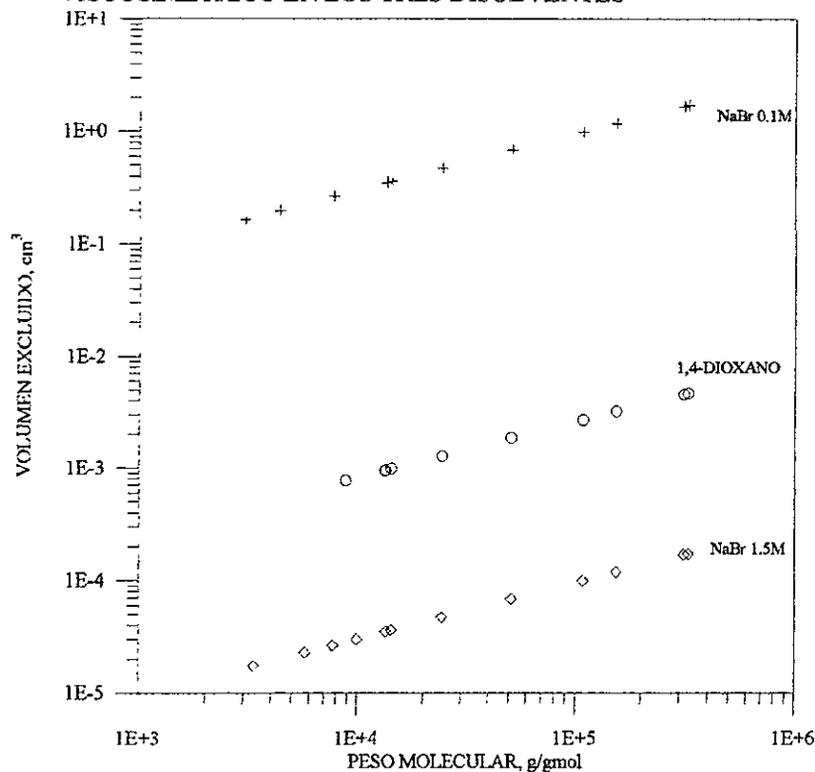


FIGURA 11.5. COMPORTAMIENTO DEL VOLUMEN EXCLUIDO, z , CON EL PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO EN LOS TRES DISOLVENTES



Las Tablas 11.13, 11.14 y 11.15 presentan los diferentes valores encontrados de K, B y A para los disolventes theta y no-theta. Las tres teorías (FFS, SF y B) presentan valores de K y A similares en condiciones no perturbadas o theta. En condiciones perturbadas o no-theta (NaBr 0.1M) los valores difieren de la ecuación MHS. Estos resultados llevan a concluir que K depende de la forma funcional de α_{η} y de la relación entre α_{η} y α_s como lo marcan Flory⁽²¹⁾, Stockmayer-Fixman⁽²²⁾ y Berry.⁽²⁴⁾

El parámetro B está asociado con el volumen excluido y muestra valores diferentes; primero, entre cada disolvente y segundo, entre cada teoría con el mismo disolvente. Si observamos los valores en cuanto a disolvente se refiere, notamos que, en cualquier teoría, al aumentar el contenido de agua (1,4-dioxano no tiene, NaBr 1.5M tiene menor que NaBr 0.1M pero mayor que 1,4-dioxano, y NaBr 0.1M tiene la mayor cantidad de agua de los tres) B es mayor en el sistema NaBr 0.1M. Esto indica que B está relacionado con el volumen excluido y por lo tanto con el hinchamiento del PAA. Noda⁽⁵⁰⁾ y Takahashi⁽⁴⁶⁾ afirman que el parámetro B puede ser expresado como una función de varios términos debido a las interacciones electrostáticas y no electrostáticas; en donde las primeras dependen de la densidad de carga [f(i)] y del inverso de la raíz cuadrada de la concentración salina (C_s) en la disolución acuosa:

$$B = B_0 + \frac{B'f(i)}{C_s^{0.5}}$$

B_0 es el término debido a la interacción no electrostática y B' es una constante. Ellos usaron PAA en disoluciones acuosas de NaBr 0.1M y NaBr 1.5M respectivamente y reportaron los siguientes datos:

TABLA 11.16. PARAMETROS MOLECULARES DE NODA⁽⁵⁰⁾ Y TAKAHASHI⁽⁴⁶⁾

MODELO	DISOLVENTE	K dL/g	B cm ³	A cm
NODA	NaBr 0.1M	18.50x10 ⁻⁴	0.90x10 ⁻²⁶	-
TAKAHASHI	NaBr 1.5M	12.48x10 ⁻⁴	460x10 ⁻³¹	16.322x10 ⁻⁹

Al comparar los valores de K y B de los modelos termodinámicos FFS, SF y B de las Tablas 11.14 y 11.15 con los valores obtenidos por Noda y Takahashi, Tabla 11.16, para PAA disuelto en disoluciones acuosas de NaBr 0.1M @ 25 y NaBr 1.5M @ 15°C respectivamente, se encontró que los resultados en disolución theta (modelo de Takahashi) coinciden perfectamente con los valores de este trabajo. No sucede lo mismo al compararlos con la disolución de NaBr 0.1M (condiciones no-theta presentados por Noda); las diferencias se muestran en la Tabla 11.17.

TABLA 11.17. DIFERENCIAS ENTRE LOS PARAMETROS MOLECULARES K Y B
AL COMPARARLOS CON EL VALOR OBTENIDO POR NODA.

TEORIA	$K \times 10^4$ dL/g	$K_n - K$	$B \times 10^{26}$ cm ³	$B_n - B$
NODA	18.5	0	0.900	0
FFS	5.2	13.3	3.151	-2.251
SF	14.9	3.6	1.165	-0.265
B	7.0	11.5	3.102	-2.202

Se observa que la Teoría SF de este proyecto, se acerca más a los valores de Noda tanto en el parámetro K como en el parámetro B para la disolución acuosa de NaBr 0.1M.

El parámetro A que está relacionado con el impedimento estérico, en los sistemas theta (1,4-dioxano y NaBr 1.5M) tienen el mismo valor en cada uno de sus modelos (6.67×10^{-9} cm para el disolvente orgánico y 7.58×10^{-9} cm para la disolución salina). Estos resultados están dentro de lo esperado dado que el parámetro A depende de la constante K_θ y ésta a su vez depende de $[\eta]_\theta$.

En el sistema no-theta existen tres valores diferentes del parámetro A. Se esperaba que esos valores hubieran sido mayores a 7.58×10^{-9} cm ya que A depende de la concentración de los iones de la sal donde el polímero está disuelto; en otras palabras, a menor contenido de sales, mayor

impedimento estérico. Este trabajo tiene tres valores diferentes de A porque hay tres valores diferentes de K lo cual es congruente con la ecuación 6.18. Solo los modelos termodinámicos SF y B rebasan el valor de 7.581×10^{-9} cm.

Con este análisis, se decidió adoptar la Teoría SF para estimar los parámetros moleculares y sirvan de base para estudiar el comportamiento de la sal polimérica cobáltica.

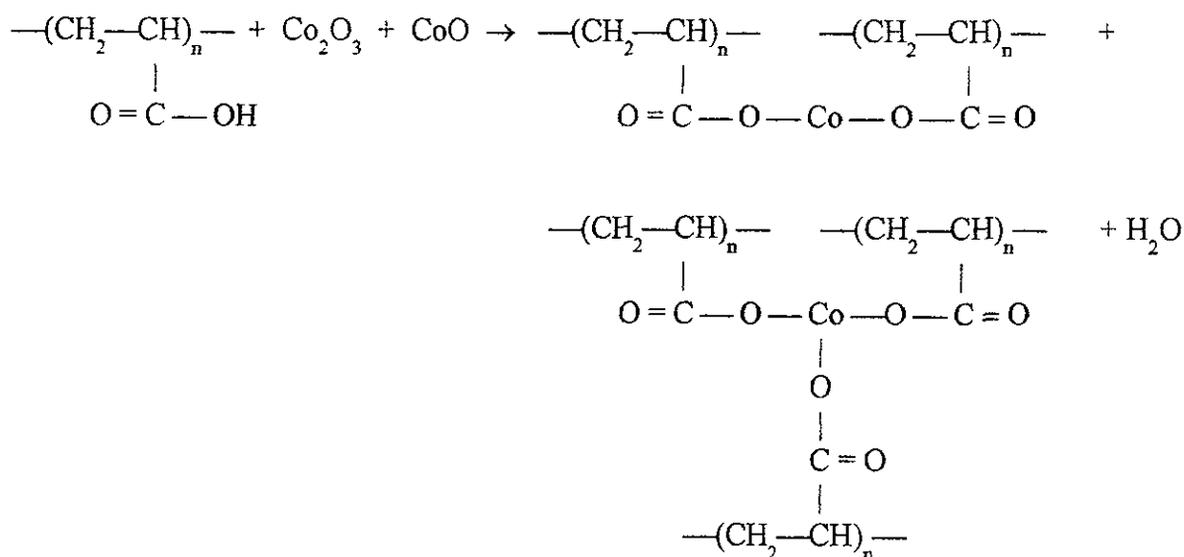
En resumen, los modelos termodinámicos empleados en este trabajo, presentan comportamientos lineales a pesar de tener valores de peso molecular por arriba de 10^6 . Sin embargo, los valores del parámetro A en el sistema perturbado varían considerablemente. Similar comportamiento presenta el parámetro B aunque esto se esperaba si analizamos los resultados de Yamakawa.⁽¹⁹⁾ Las dimensiones del parámetro A para las condiciones no perturbadas son casi independientes del disolvente por lo que cualquier modelo termodinámico, es apropiado para estimar los parámetros moleculares K_0 y A. El parámetro B no presenta valores satisfactorios con ningún modelo en estas condiciones ya que depende de la forma funcional que se use de α y de las suposiciones entre α_η y α como lo menciona Yamakawa.⁽¹⁹⁾

b) SINTESIS DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III).

I) NEUTRALIZACION CON OXIDO DE COBALTO III:

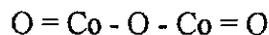
El óxido de cobalto III (Co_2O_3) no existe en forma pura sino como una mezcla de óxido de cobalto II (CoO) y óxido de cobalto III haciendo que su fórmula química a menudo se exprese como Co_3O_4 :⁽⁴¹⁾ ($\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$)

La reacción no balanceada que se llevó a cabo fue:



Como se puede observar en la reacción no balanceada, se esperan dos tipos de sales: cobaltosa y cobáltica. Por lo que en los espectros IR deben aparecer picos de COO^{-1} , $\text{C}=\text{O}$, CH_2 , CH , C-C , C-O , Co-O , y H_2O .

La fórmula química del óxido de cobalto III es:



con un peso molecular de 166 g/mol.

La fórmula química del óxido de cobalto II es:



con un peso molecular de 75 g/mol.

La literatura⁽⁴²⁾ presenta el IR del Co_3O_4 y del CoO por separado. En el primero se presentan 4 picos entre 500 y 4000 cm^{-1} . Los picos están en 570 , 660 , 850 y 1450 cm^{-1} . El espectro de CoO presenta 3 picos en la misma región: 590 , 720 y 1450 cm^{-1} . Por comparación entre ambos espectros podemos deducir lo siguiente:

- El único pico común a ellos está en 1450 cm^{-1} que es bastante ancho y de baja intensidad por lo que debe representar la unión Co=O (óxido de cobalto II)..
- En el IR del Co_3O_4 se aprecia un pico en 660 cm^{-1} muy intenso por lo que se puede decir que es característico del Co_2O_3 ya que no aparece en el IR del CoO .
- El pico bien definido pero de baja intensidad en 850 cm^{-1} , también pertenece al Co_2O_3 pues tampoco está presente en el espectro del CoO .

Considerando estos valores, se analizaron los espectros de IR de los compuestos cobálticos del poli(ácido acrílico).

Las muestras del poli(acrilato de cobalto III) que se denominaran CoPA III, fueron preparadas usando las formulaciones de la Tabla 11.18. Se usó la muestra PS-23 que tiene un peso molecular viscosimétrico de $7,952 \text{ g/mol}$ disuelto en NaBr 0.1M .

TABLA 11.18. CANTIDADES EN GRAMOS Y MOLES DE DISOLUCION ACUOSA DE PAA Y Co_3O_4

MUESTRA	PAA g	Co3O4 g	PAA/Co3O4 peso	PAA mol	Co3O4 mol	PAA/Co3O4 molar
COPA	0.1200	0.0012	100.0	1.51E-05	4.98E-06	3.000
COPAA	0.0098	0.0010	10.0	1.23E-06	4.15E-06	0.300
COPAB	0.0165	0.0336	0.5	2.07E-06	1.39E-04	0.015
COPAC	0.0900	0.0948	1.0	1.13E-05	3.93E-04	0.030

Los IR de los productos de reacción de la neutralización de PAA con el óxido de cobalto III son:

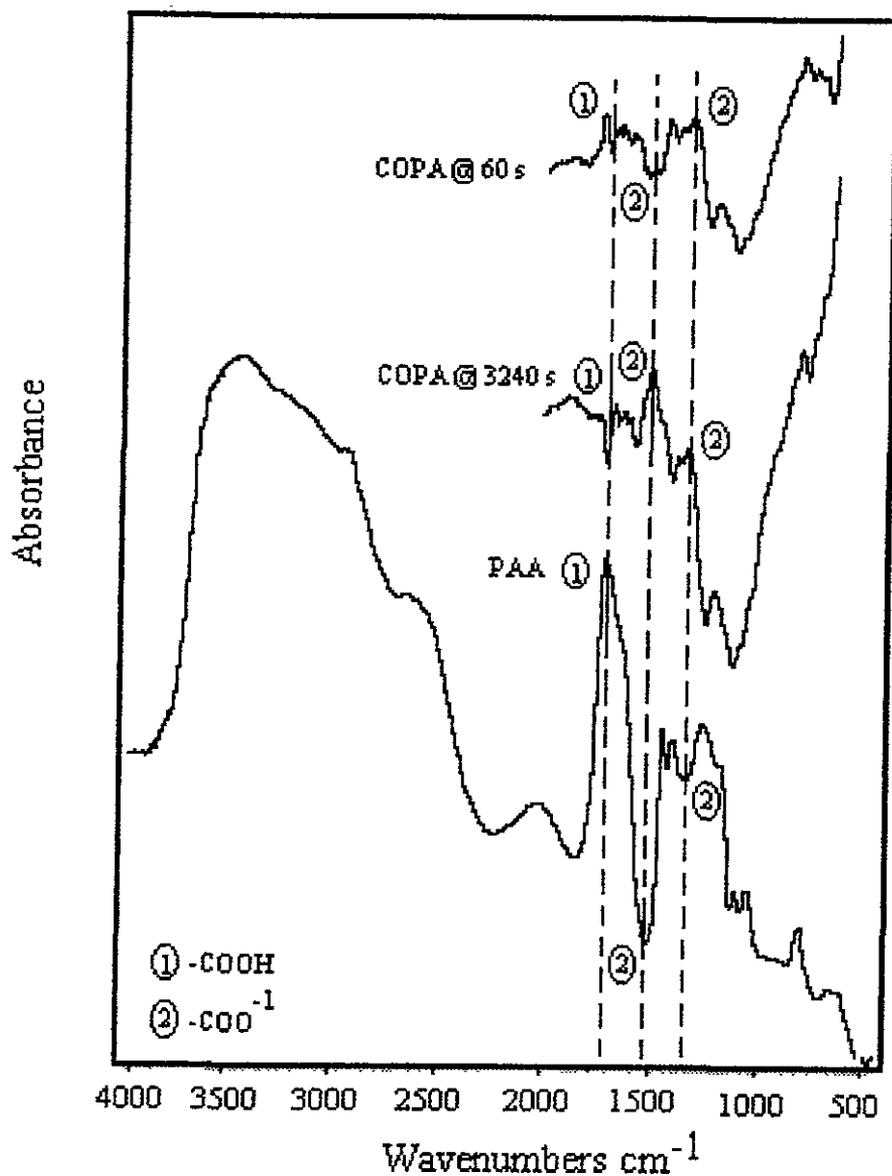
1.- Muestra con una relación en peso igual a 100 o molar igual a 3:

Los espectros IR a diferentes tiempos, muestran picos en 3600-3500, 3050, 2350, 1920, 1750, 1700, 1550, 1450, 1400, 1350, 1225, 820, y 720 cm^{-1} . Conforme transcurre el tiempo, las intensidades de los mismos varían. Los espectros muestran el pico ancho del agua (3600-3500 cm^{-1}) y el pico del CO_2 ambiental (2350 cm^{-1}). Se presentan picos en 1750 y 1700 cm^{-1} que avalan la presencia del poli(ácido acrílico) y denotados en la Figura 11.6 con el número 1. El pico de 1550 cm^{-1} hace patente la reacción de neutralización entre el poli(ácido) y el óxido ya que éste es característico de las sales carboxílicas (COO^{-1}). El pico de 1350 cm^{-1} resalta la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} que es otra señal inequívoca de la existencia de sales de cobalto II y III ambos picos marcados con el número 2. Los picos de 820 (Co_2O_3) y de 720 cm^{-1} (CoO) es otra evidencia de la presencia de los óxidos que al ir variando su intensidad (absorbancia) es indicio de que la reacción se lleva a cabo conforme transcurre el tiempo. Esto último puede llevar a tratar de estudiar la cinética de reacción.

Con este análisis se determina que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es una mezcla de poli(acrilato de cobalto II) y poli(acrilato de cobalto III). Transcurridos 3240 segundos aún hay presencia de PAA como es de esperar ya que por cada 100 partes de PAA hay 1 parte de

óxido. La Figura 11.6 muestra los espectros correspondientes a la disolución acuosa del PAA antes de reaccionar así como del primer y último espectro después de la reacción de neutralización.

FIGURA 11.6. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR PAA + Co_2O_3 + CoO CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO IGUAL A 100 O MOLAR IGUAL A 3

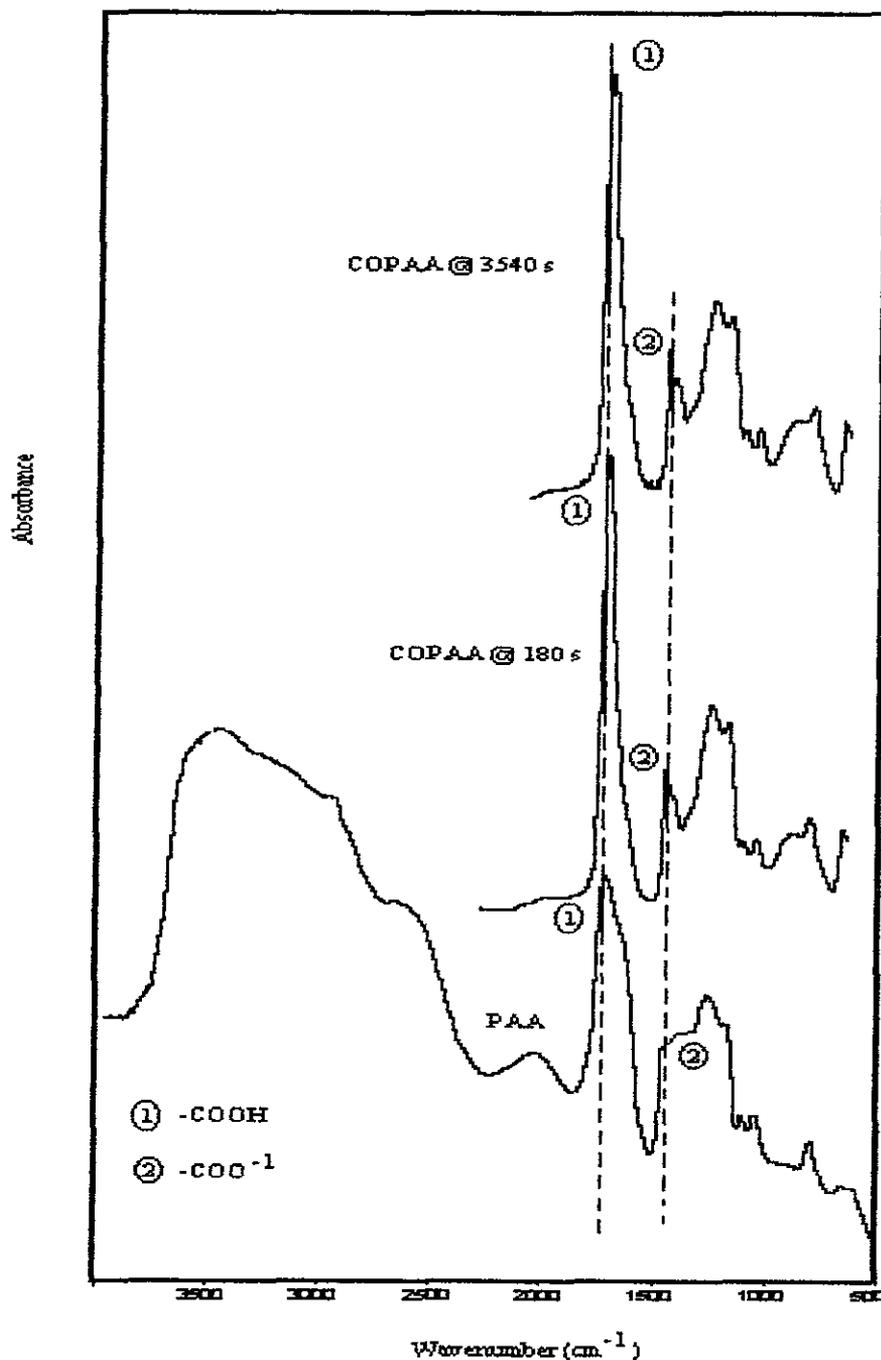


2.- Muestra con una relación en peso igual a 10 o molar igual a 0.3:

Los espectros IR a diferentes tiempos, muestran la banda ancha entre 3550 y 2900 cm^{-1} correspondiente al agua y un ligero hombro alrededor de 2350 cm^{-1} del CO_2 ambiental. Existe un pico bien definido de alta intensidad en 1700 cm^{-1} correspondiente al PAA, designado con el número 1. Un pico de muy baja intensidad aparece en 1550 cm^{-1} . El pico en 1350 cm^{-1} hace patente la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} señal inequívoca de la presencia de sales de cobalto II y III marcado con el punto 2. Es de hacerse notar que en el punto 1, pico de 1700 cm^{-1} , existe un ligero desplazamiento de los picos de ambas sales con respecto al mismo punto del espectro del PAA lo que significa que las sales del poli(ácido) se formaron. Los picos de 820 (Co_2O_3) y de 720 cm^{-1} (CoO) que varían su intensidad (absorbancia) conforme avanza el tiempo, están presentes. Un pico adicional en 580 cm^{-1} , común a los dos óxidos, por lo que se podría decir que representa la unión $\text{Co}=\text{O}$.

Con este análisis se determina que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es una mezcla de poli(acrilato de cobalto II) y de poli(acrilato de cobalto III) donde predomina el PAA ya que ahora está en mayor proporción que en la anterior reacción. Transcurridos 3540 segundos aún hay presencia de PAA como es de esperar pues por cada 10 partes de PAA hay 1 parte de óxido. La Figura 11.7 muestra los espectros correspondientes al PAA antes de reaccionar así como del primer y último espectro después de la reacción de neutralización.

FIGURA 11.7. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR
 PAA + Co_2O_3 + CoO CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO
 IGUAL A 10 O MOLAR IGUAL A 0.3.

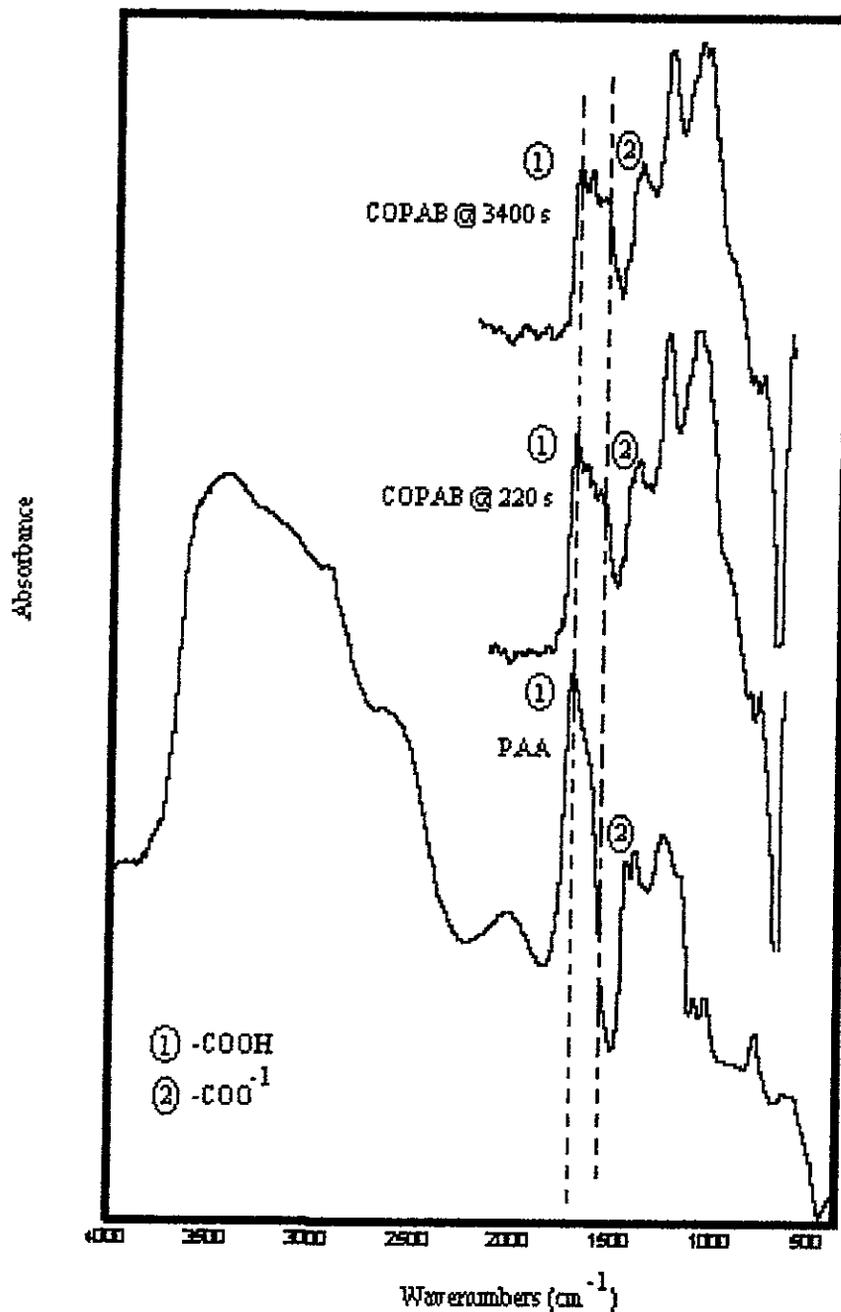


3.- Muestra con una relación en peso igual a 0.50 o molar igual a 0.015:

Los espectros IR a diferentes tiempos, muestran una banda ancha entre 3550 y 2900 cm^{-1} que básicamente es por la alta presencia de agua en la muestra, incluso hay demasiado ruido en el espectro. Un pico bien definido e intenso del CO_2 en 2350 cm^{-1} . Un pico definido y alta intensidad en 1700 cm^{-1} avala la presencia del poli(ácido acrílico) marcado con el número 1. Un ligero hombro aparece en 1550 cm^{-1} en el espectro COPAB @ 220 s , el hombro se hace más intenso en la lectura tomada a los 3400 s ; estos hombros garantizan la formación de la sal de cobalto. El pico de 1350 cm^{-1} hace patente la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} señal inequívoca de la presencia de sales de cobalto II y III, los picos se marcan con el número 2. El pico de 820 cm^{-1} (Co_2O_3) también está presente; no está muy bien definido el pico de 720 cm^{-1} (CoO) lo que confirma que éste es característico del CoO puesto que está en poca cantidad respecto al contenido de Co_2O_3 y hace que no se defina bien su pico. Un pico en 670 cm^{-1} perteneciente a Co_2O_3 , está presente.

Con este análisis se determina que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es una mezcla de poli(acrilato de cobalto II) y de poli(acrilato de cobalto III) donde predomina el PAA que ahora está en mayor proporción que en las anteriores reacciones, razón por la cual los IR están saturados debido a su alto contenido de agua. Transcurridos 3400 segundos, aún hay óxido sin reaccionar. La Figura 11.8 muestra los espectros correspondientes al PAA antes de reaccionar así como el primer y el último espectro después de la reacción de neutralización correspondientes a la sal polimérica de cobalto.

FIGURA 11.8. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR
 PAA + Co_2O_3 + CoO CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO
 IGUAL A 0.50 O MOLAR IGUAL A 0.015:

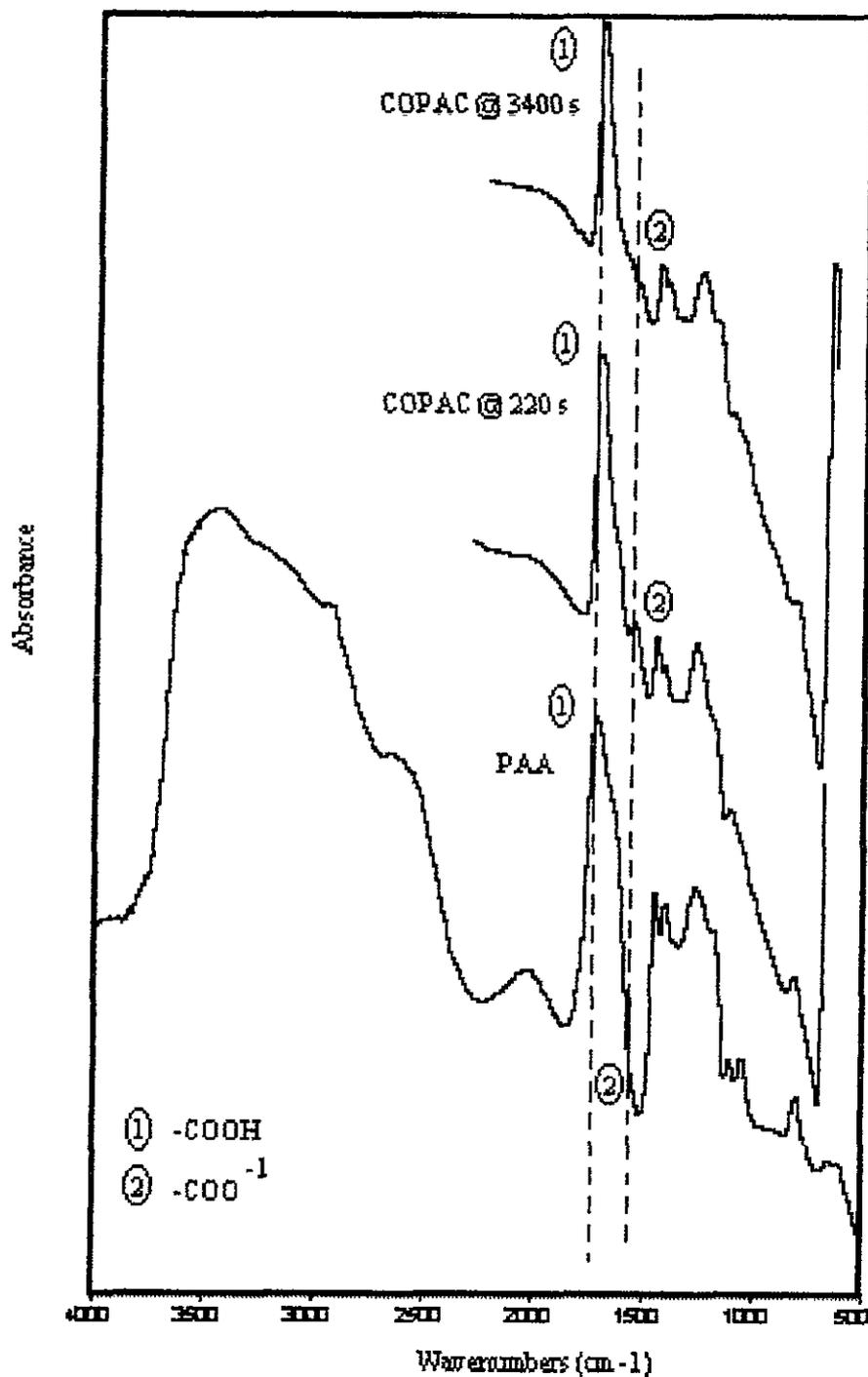


4.- Muestra con una relación en peso igual a 1 o molar igual a 0.03:

Los espectros de IR a diferentes tiempos, muestran una banda ancha entre 3550 y 2900 cm^{-1} del agua, un ligero pico alrededor de 2350 cm^{-1} del CO_2 ambiental. Un pico (punto 1 en la Figura 11.9) bien definido y de alta intensidad en 1700 cm^{-1} que avala la presencia del poli(ácido acrílico). Un pico de baja intensidad en 1550 cm^{-1} representado por el número 2. El pico de 1350 cm^{-1} hace patente la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} que es una señal inequívoca de la presencia de sales de cobalto II y III. Están presentes los picos de 820 y 670 cm^{-1} del Co_2O_3 .

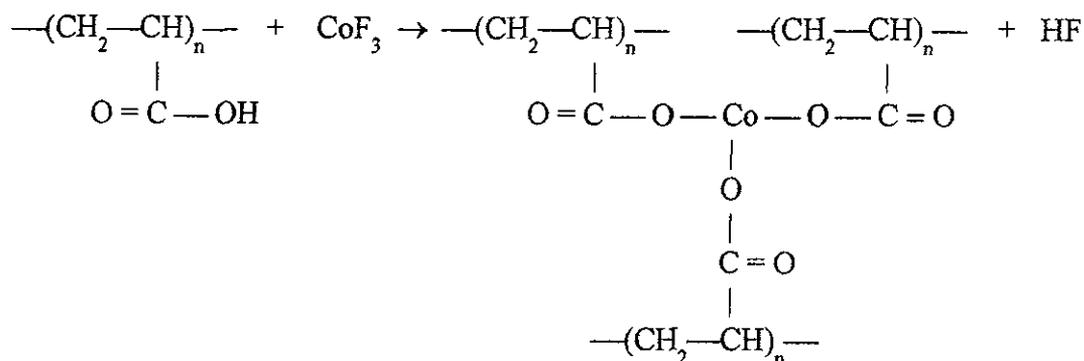
Con este análisis se determinó que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es una mezcla de poli(acrilato de cobalto II) y de poli(acrilato de cobalto III) donde predomina el PAA que ahora está en mayor proporción que la anterior reacción. Transcurridos 4725 segundos aún hay presencia de PAA como es de esperar pues por cada parte de PAA hay una parte de óxido. La Figura 11.9 muestra los espectros correspondientes al PAA antes de reaccionar así como del primer y último espectro después de la reacción de neutralización correspondientes a la sal polimérica de cobalto:

FIGURA 11.9. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR
 PAA + Co_2O_3 + CoO CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO
 IGUAL A 1 O MOLAR IGUAL A 0.03:

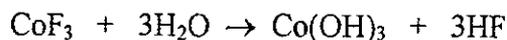


II) NEUTRALIZACION CON FLUORURO DE COBALTO III:

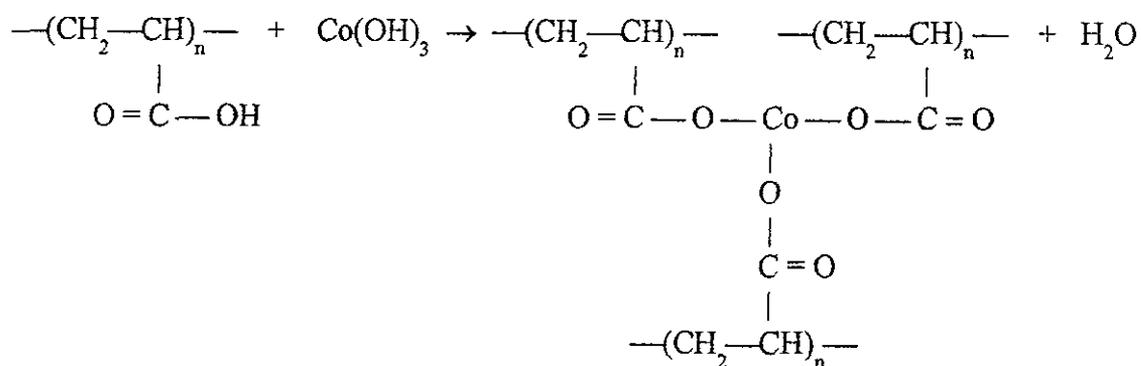
La reacción no balanceada que se llevó a cabo fue:



Realmente la reacción que se lleva a cabo primero es la formación del hidróxido de cobalto III mediante la descomposición del CoF_3 con el agua:⁽⁴³⁻⁴⁴⁾



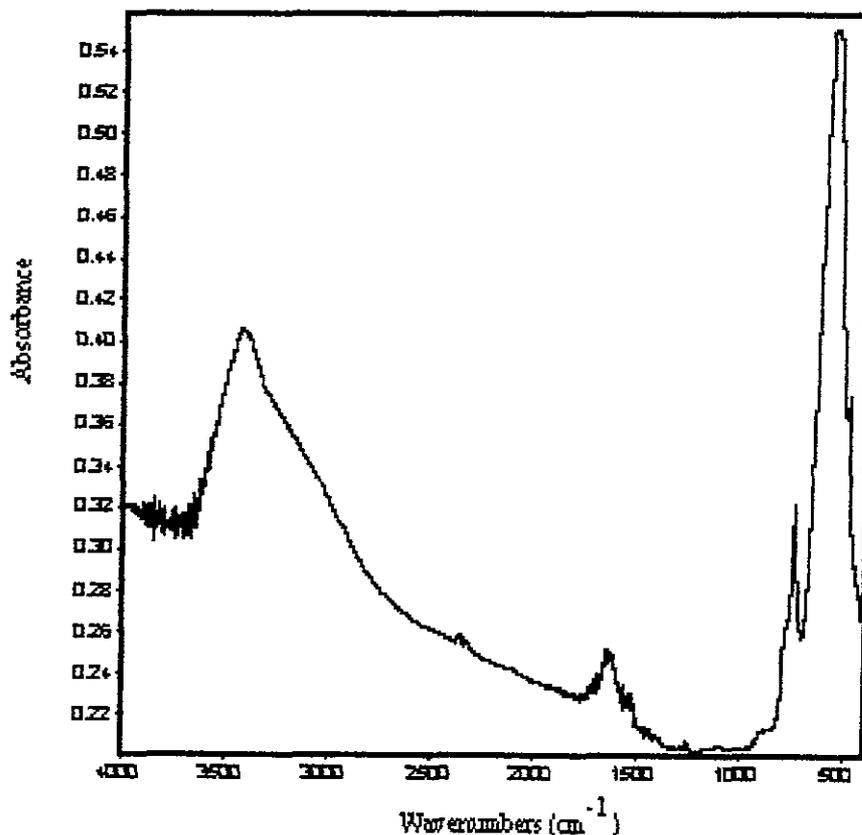
La segunda reacción sucesiva sería la neutralización del hidróxido de cobalto III con el PAA:



Este es el justificante químico del por qué sí puede existir la reacción de neutralización entre el fluoruro de cobalto III (una sal neutra) y el PAA (un poli(ácido)).

El espectro del Fluoruro de Cobalto III fue el siguiente:

FIGURA 11.10. ESPECTRO DEL FLUORURO DE COBALTO III.



En el espectro se observa un pico bien definido e intenso en 550 cm^{-1} , un pico definido y de intensidad media en 740 cm^{-1} y un hombro de baja intensidad en 860 cm^{-1} ; al comparar este espectro con el espectro de la bibliografía⁽⁴²⁾ los picos concuerdan perfectamente con el IR de laboratorio.

La obtención del CoPA se hizo partiendo de la reacción de neutralización del PAA con el CoF_3 . Las muestras de CoPA III fueron preparadas usando las formulaciones de la Tabla 11.19. Se usó la disolución acuosa de PAA marcada como PS-23 que tiene un peso molecular viscosimétrico de $7,952 \text{ g/mol}$ disuelto en la disolución acuosa de NaBr 0.1M .

TABLA 11.19. CANTIDADES DE PAA Y CoF_3 USADAS PARA LA REACCION DE NEUTRALIZACION.

MUESTRA	PAA g	CoF3 g	PAA/CoF3 peso	PAA mol	CoF3 mol	PAA/CoF3 molar
COPAD	0.1712	0.0698	2.5	2.15E-05	6.02E-04	0.036
COPAE	0.2610	0.4395	0.6	3.28E-05	3.79E-03	0.009
COPAF	0.1895	0.1929	1.0	2.38E-05	1.66E-03	0.014

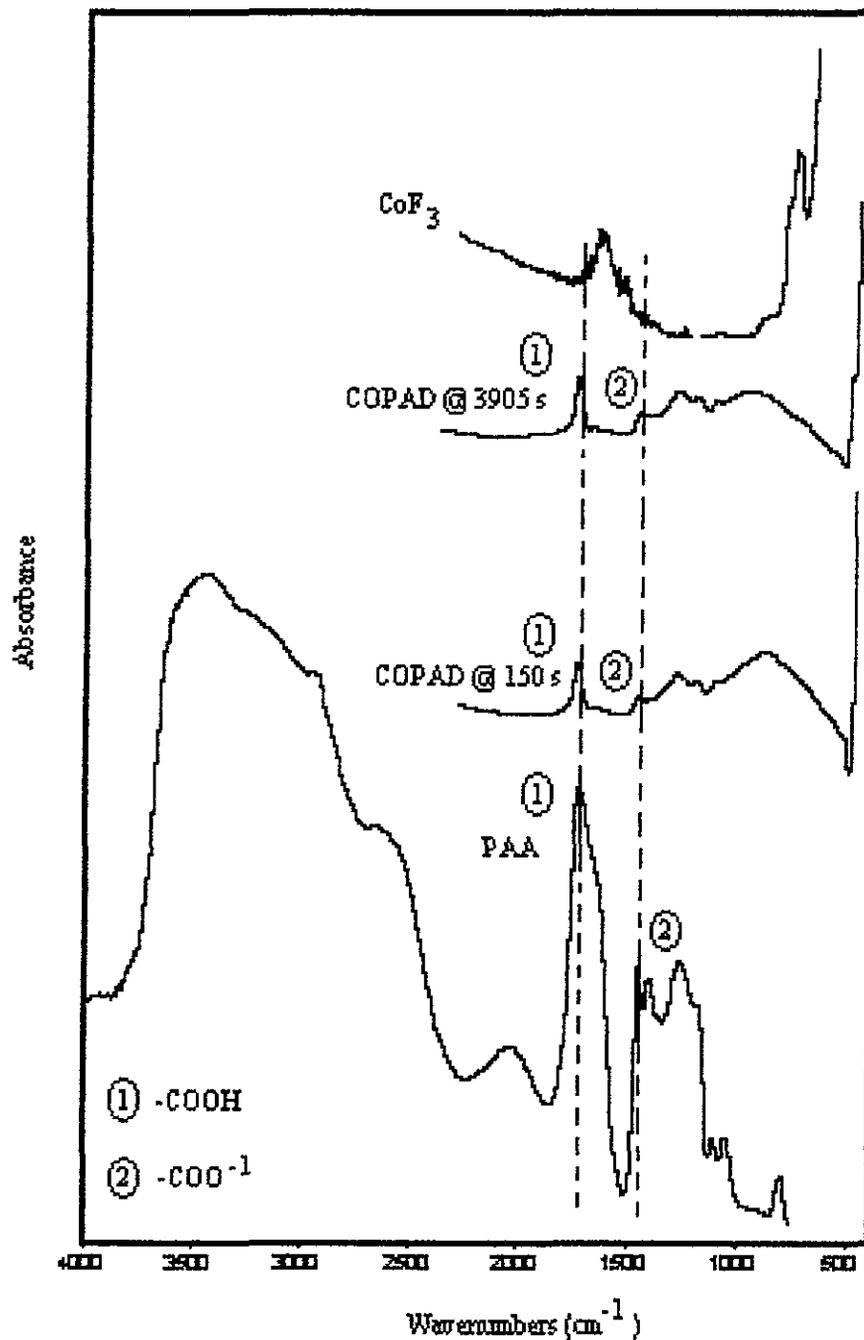
Los IR de los productos de reacción de la neutralización del poli(ácido acrílico) con el fluoruro de cobalto III arrojaron los siguientes resultados en función de las cantidades relativas del PAA y del fluoruro.

1.- Muestra con una relación en peso igual a 2.50 o molar igual a 0.036:

Los espectros de IR a diferentes tiempos, muestran picos en 3600-3500, 1750, 1550, 1470, 1400, 1300, 1175, 870, y 520 cm^{-1} . Conforme transcurre el tiempo, las intensidades de los mismos varían. El pico ancho del agua (3600-3500 cm^{-1}) aparece. Se presenta el pico de 1750 cm^{-1} que avala la presencia del poli(ácido acrílico); el hombro de baja intensidad de 1550 cm^{-1} hace patente la reacción de neutralización entre el poli(ácido) y el fluoruro ya que es característico de las sales carboxílicas (COO^{-1}). El pico de 1470 cm^{-1} hace patente la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} que es otra señal de la presencia de sales de cobalto III. Los picos de 870 (CoF_3) y de 520 cm^{-1} (CoF_3) es evidencia de la presencia del fluoruro que al ir variando su intensidad (absorbancia) es indicio de que la reacción se lleva a cabo conforme transcurre el tiempo. Esto último nos puede llevar a tratar de estudiar la cinética de reacción.

Con este análisis se determina que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es el poli(acrilato) de cobalto III. Transcurridos 3905 segundos aún hay presencia de óxidos como es de esperar pues por cada 2.5 partes de PAA hay 1 parte de fluoruro. La Figura 11.11 muestra los espectros después de la reacción de neutralización correspondientes a la sal polimérica del cobalto.

FIGURA 11.11. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR
 PAA + CoF_3 CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO
 IGUAL A 2.50 O MOLAR IGUAL A 0.036:

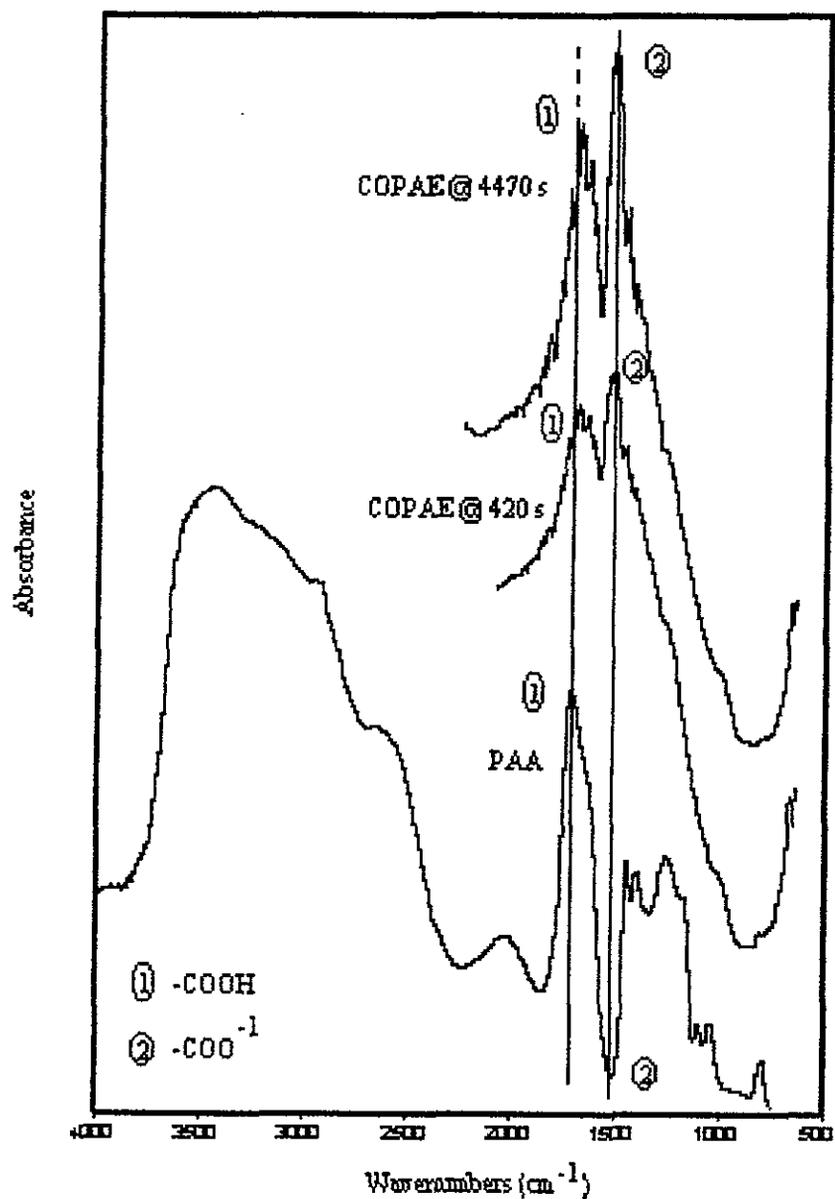


2.- Muestra con una relación en peso igual a 0.6 o molar igual a 0.009:

Los espectros de IR a diferentes tiempos, muestran picos en 3600-3500, 2350, 1710, 1675, 1630, 1550, 1470, 1420, 1300, 850, y 690 cm^{-1} . Conforme transcurre el tiempo, las intensidades de los mismos varían. El pico ancho del agua (3600-3500 cm^{-1}) aparece. Aparece el pico del CO_2 en 2350 cm^{-1} . Se presenta el pico de 1710 cm^{-1} que avala la presencia del poli(ácido acrílico). Un pico bien definido alta intensidad en 1550 cm^{-1} hace patente la reacción de neutralización entre el poli(ácido) y el fluoruro ya que es característico de las sales carboxílicas (COO^{-1}). El pico de 1470 cm^{-1} hace patente la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} que es otra señal de la presencia de sales de cobalto III. Los picos de 850 y de 690 cm^{-1} (CoF_3) son evidencia de la presencia del fluoruro que al ir variando su intensidad (absorbancia) es indicio de que la reacción se lleva a cabo conforme transcurre el tiempo.

Con este análisis se determina que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es el poli(acrilato) de cobalto III. Transcurridos 4470 segundos aún hay presencia de óxidos como es de esperar pues por cada 0.6 partes de PAA hay 1 parte de fluoruro. La Figura 11.12 muestra los espectros correspondientes al PAA antes de reaccionar así como del primer y último espectro después de la reacción de neutralización correspondientes a la sal polimérica de cobalto.

FIGURA 11.12. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR
 PAA + CoF_3 CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO
 IGUAL A 0.60 O MOLAR IGUAL A 0.009:

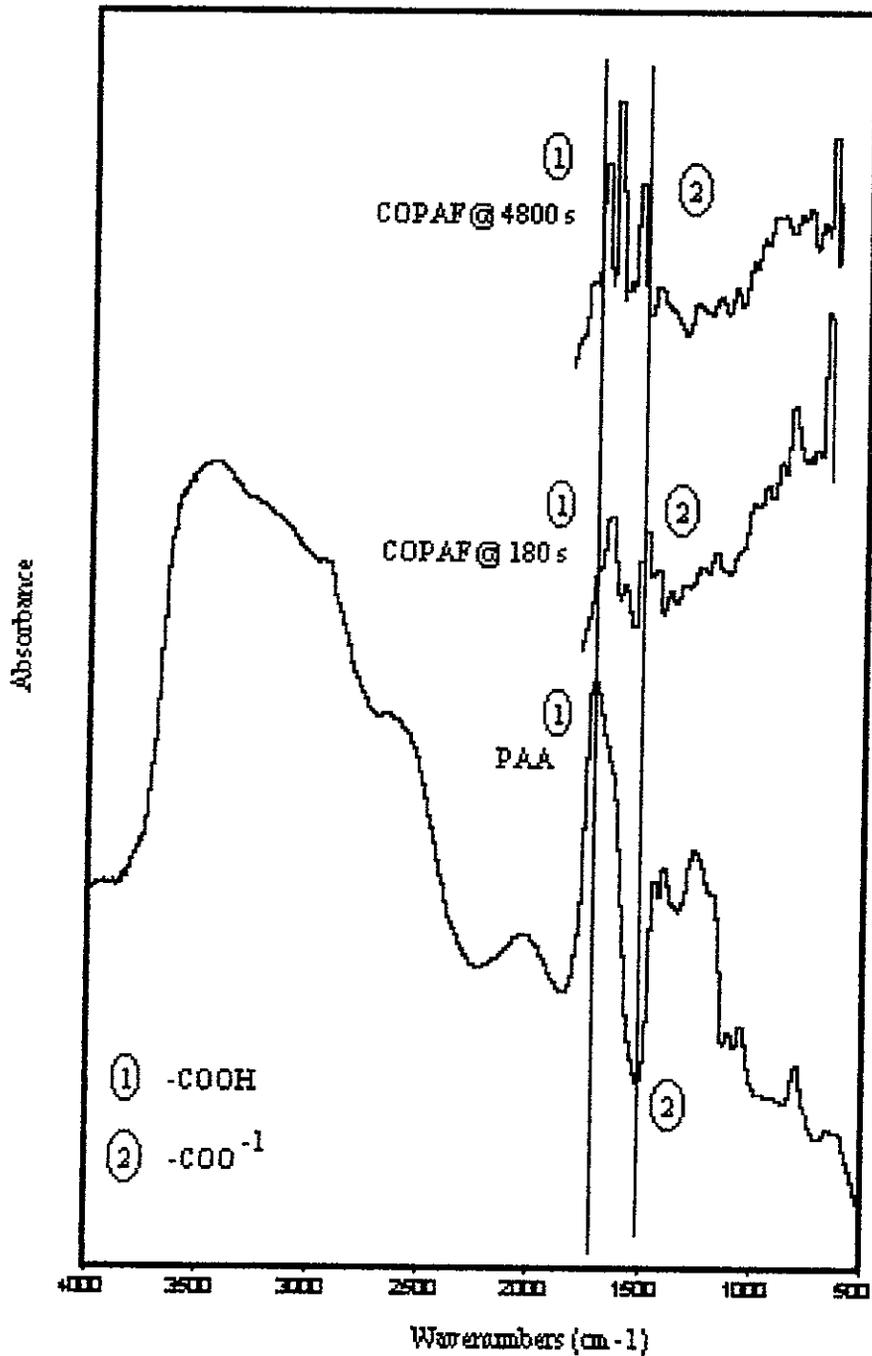


3.- Muestra con una relación en peso igual a 1 o molar de 0.014:

Los espectros de IR a diferentes tiempos, muestran picos en 3600-3500, 2350, 1700, 1650, 1575, 1450, 1400, 850, y 690 cm^{-1} . Conforme transcurre el tiempo, las intensidades de los mismos varían. El pico ancho del agua (3600-3500 cm^{-1}) aparece. Aparece el pico del CO_2 en 2350 cm^{-1} . Se presenta el pico de 1700 cm^{-1} que avala la presencia del poli(ácido acrílico). Un pico bien definido alta intensidad en 1575 cm^{-1} hace patente la reacción de neutralización entre el poli(ácido) y el fluoruro ya que es característico de las sales carboxílicas (COO^{-1}). El pico de 1450 cm^{-1} hace patente la presencia de la simetría del grupo COO^{-1} que es otra señal de la presencia de sales de cobalto III. Los picos de 850 y de 690 cm^{-1} (CoF_3) son evidencia de la presencia del fluoruro que al ir variando su intensidad (absorbancia) es indicio de que la reacción se lleva a cabo conforme transcurre el tiempo.

Con este análisis se determina que el sólido obtenido en la reacción de neutralización es el poli(acrilato) de cobalto III. Transcurridos 4800 segundos aún hay presencia de óxidos como es de esperar pues por cada parte de PAA hay 0.60 partes de fluoruro. La Figura 11.13 muestra los espectros correspondientes al PAA antes de reaccionar así como del primer y último espectro después de la reacción de neutralización correspondientes a la sal polimérica de cobalto.

FIGURA 11.13. ESPECTROS DEL PAA Y DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III) AL REACCIONAR
PAA + CoF_3 CON UNA RELACION DE NEUTRALIZACION EN PESO
IGUAL A 1 O MOLAR IGUAL A 0.014:



CINETICA QUIMICA DE LA REACCION DE NEUTRALIZACION

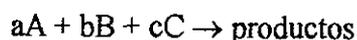
I) REACCION ENTRE PAA y Co_3O_4 :

Existen reacciones bimoleculares que son cinéticamente de pseudoprimer orden debido a que una de las sustancias está en exceso. Hay procesos en los que intervienen tres moléculas y son de segundo orden por las razones anteriores.

La reacción de neutralización entre la disolución acuosa del poli(ácido acrílico) y el óxido de cobalto III podría ser un ejemplo; hay que recordar que el óxido de cobalto III, Co_3O_4 , está formado por una mezcla de Co_2O_3 (95% en peso) y CoO (5% en peso).

La concentración de la disolución de PAA está en exceso con respecto a la concentración del Co_2O_3 y del CoO .

Por todo lo anterior la reacción general que se consideró sin tomar en cuenta las concentraciones, fue del tipo:

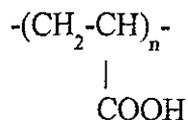


Se hacen las siguientes suposiciones para esta reacción:

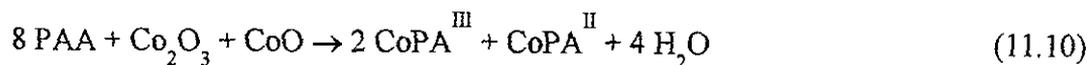
- El Co_2O_3 reacciona con la unidad fundamental del poli(ácido),
- El CoO reacciona con la unidad fundamental del poli(ácido) y
- El poli(ácido acrílico) en disolución acuosa está en exceso.

Debido a las características propias de las macromoléculas en cuanto a su formación, una muestra polimérica está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos con distinta longitud de

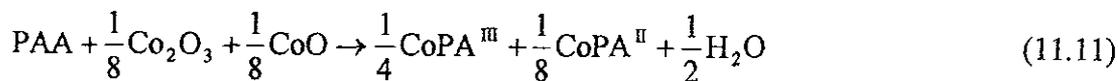
cadena y, en consecuencia, de distinto peso molecular. Por ello, para este tipo de moléculas, sólo es posible determinar un peso molecular promedio es decir un peso estadístico relativo a todas las moléculas existentes en la muestra. Con esto se pretende decir, que se debe usar un peso molecular diferente al peso molecular viscosimétrico que se calculó anteriormente. Para hacer algunos cálculos que involucren la estequiometría, es el peso molecular de la unidad fundamental del polímero el que debe ser usado. La unidad fundamental del poli(ácido acrílico) es:



El peso molecular de esta unidad fundamental es de 72 g/mol. Esto significa que un grupo ácido de la unidad fundamental del PAA (-COOH) reacciona con un catión Co^{+3} . De acuerdo con las suposiciones, la reacción desde el punto de vista estequiométrico debe ser escrita como:



De acuerdo con la reacción anterior y con la literatura,⁽⁴⁵⁾ la reacción química de una mol de la unidad fundamental de PAA, queda como:



Suponiendo un modelo de reacción de primer orden con respecto al PAA, de primer orden con respecto al Co_2O_3 y de primer orden con respecto al CoO , el orden total es de tres. Por lo que la ecuación de rapidez de la desaparición del PAA puede expresarse como:

$$-\frac{d[\text{C}_{\text{PAA}}]}{dt} = k \text{C}_{\text{PAA}} \text{C}_{\text{Co}_2\text{O}_3} \text{C}_{\text{CoO}} \quad (11.12)$$

Observando la reacción general, $aA + bB + cC \rightarrow \text{productos}$, donde a es el número de moles del PAA, b el número de moles del Co_2O_3 y c el número de moles del CoO , el compuesto Co_2O_3 se consume b veces más rápido que el PAA; por lo tanto de la ecuación (11.11), $b=1/8$. Esto lleva a que la desaparición del Co_2O_3 se puede escribir como:

$$-\frac{d[\text{C}_{\text{Co}_2\text{O}_3}]}{dt} = \frac{1}{8}kC_{\text{PAA}}C_{\text{Co}_2\text{O}_3}C_{\text{CoO}} \quad (11.13)$$

Nuevamente en acuerdo con la reacción general arriba escrita, el CoO se consume c veces más rápido que el PAA. De la ecuación (11.11), $c=1/8$ por lo que su desaparición se puede escribir como:

$$-\frac{d[\text{C}_{\text{CoO}}]}{dt} = \frac{1}{8}kC_{\text{PAA}}C_{\text{Co}_2\text{O}_3}C_{\text{CoO}} \quad (11.14)$$

Para resolver la ecuación (11.12), se deben expresar las concentraciones del PAA, del Co_2O_3 y del CoO en términos de una sola variable que para este caso, es la concentración del PAA que reacciona durante el tiempo que dura la neutralización y que designo como x .

La cinética de reacción se puede seguir usando espectroscopia de radiación infrarroja y empleando las leyes de la colorimetría. La determinación colorimétrica en disolución se basa en la Ley de Lambert-Beer:

$$\log \frac{T_0}{T} = ab'C$$

donde T_0 y T son las transmitancias de la luz incidente y emergente de la muestra, respectivamente; b' es el espesor de la muestra atravesada por la luz; C , la concentración de la sustancia que absorbe la luz; y a es la absorptividad, una propiedad característica de la sustancia disuelta que depende del estado físico del disolvente, de la longitud de onda de la radiación incidente, de la temperatura y del pH de la disolución.

La relación $A = -\log T = ab'C$ se denomina absorbancia y tiene la ventaja de ser directamente proporcional a la concentración de la sustancia absorbente C , mientras que la transmitancia está relacionada en forma exponencial con la concentración C .

En concordancia con la Ley de Lambert-Beer, llamaré a , b y c a los valores iniciales de absorbancia A_0 (tiempo $t = 0$) del PAA, del Co_2O_3 y del CoO respectivamente. Con lo cual la concentración del PAA queda definida como:

$$C_{\text{PAA}} = a - x$$

La concentración del Co_2O_3 en función de la concentración del PAA que reacciona, se define como:

$$C_{\text{Co}_2\text{O}_3} = b - \frac{1}{8}x$$

La concentración del CoO en función de la concentración del PAA que reacciona, como:

$$C_{\text{CoO}} = c - \frac{1}{8}x$$

Usando las tres últimas expresiones y sustituyéndolas en la ecuación (11.12), la ecuación de la rapidez de reacción del PAA queda como:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \left(b - \frac{x}{8} \right) \left(c - \frac{x}{8} \right)$$

Con el fin de poder comparar estequiométricamente las cantidades de reactivos, se presenta el número de moles de los óxidos frente al número de moles de la unidad fundamental del poli(ácido acrílico) cuyo peso molecular es de 72 g/mol. Los resultados se presentan en la Tabla 11.20.

TABLA 11.20. CANTIDADES DE PAA Y Co_3O_4 USADAS EN LA REACCION DE NEUTRALIZACION.

LA MASA MOLAR DEL PAA ESTA EN FUNCION DE SU UNIDAD FUNDAMENTAL.

MUESTRA	PAA g	Co3O4 g	PAA/Co3O4 peso	PAA mol	Co3O4 mol	PAA/Co3O4 molar
COPA	0.1200	0.0012	100	1.67E-03	4.98E-06	335.0
COPAA	0.0098	0.0010	10	1.40E-04	4.15E-06	34.0
COPAC	0.0900	0.0948	1	1.25E-03	3.93E-04	3.2

En la Tabla 11.20 se puede observar que las relaciones molares de $\text{PAA}/\text{Co}_3\text{O}_4$ son altas. Estas van desde 335 hasta 3. Esto es una clara muestra de que la unidad fundamental de la disolución acuosa del PAA está en exceso con respecto al contenido molar del Co_3O_4 que si lo trasladamos hacia el contenido real de la disolución del polímero, es aún mayor esa relación.

Como se mencionó anteriormente, la cantidad del PAA presente en la reacción de neutralización es muy grande por lo que su concentración se mantiene prácticamente constante. La concentración en exceso hace que el orden de reacción con respecto a la concentración del PAA, sea de cero y cualquier valor matemático elevado a la potencia cero es igual a uno. Esto último reduce la ecuación anterior a:

$$\frac{dx}{dt} = k' \left(b - \frac{x}{8} \right) \left(c - \frac{x}{8} \right)$$

de esta forma la rapidez de neutralización es proporcional a las concentraciones del Co_2O_3 y del CoO . En la última expresión matemática aparece una nueva constante de reacción, k' , que es una pseudoconstante. Agrupando términos semejantes, la expresión anterior queda como:

$$\frac{dx}{\left(b - \frac{x}{8} \right) \left(c - \frac{x}{8} \right)} = k' dt$$

Usando el método de las fracciones parciales ⁽⁸³⁾ se resuelve la última ecuación y se llega a la expresión general dada en la ecuación (11.15):

En la ecuación 11.15 se define al producto $k't$ con la letra griega Ω .

$$\Omega = k't = \frac{8}{c-b} \left[\ln \left(\frac{8b}{8b-x} \right) - \ln \left(\frac{8c}{8c-x} \right) \right] \quad (11.15)$$

Donde x representa los valores de la absorbancia a diferentes tiempos del Co_2O_3 . Los valores de b y c son las absorbancias al tiempo cero, que fueron obtenidas por extrapolaciones de las gráficas absorbancia-tiempo de los reactivos Co_2O_3 y CoO respectivamente. La sección izquierda de la ecuación (11.15), Ω , se gráfica vs. t y la pendiente de la línea recta en un intervalo dado, es el valor de la pseudoconstante de reacción k' cuyas unidades son s^{-1} . El valor Ω no tiene unidades ya que las absorbancias son adimensionales.

1.- Para la muestra con una relación en peso PAA/ Co_3O_4 , igual a 100 (relación molar = 335)

Se ubicaron los tres picos característicos de los reactivos [$-\text{COOH}$ ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$), Co_2O_3 ($\sim 825 \text{ cm}^{-1}$) y CoO ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$)] en los espectros de IR y se obtuvieron los valores de absorbancia de cada uno de ellos a diferentes tiempos.

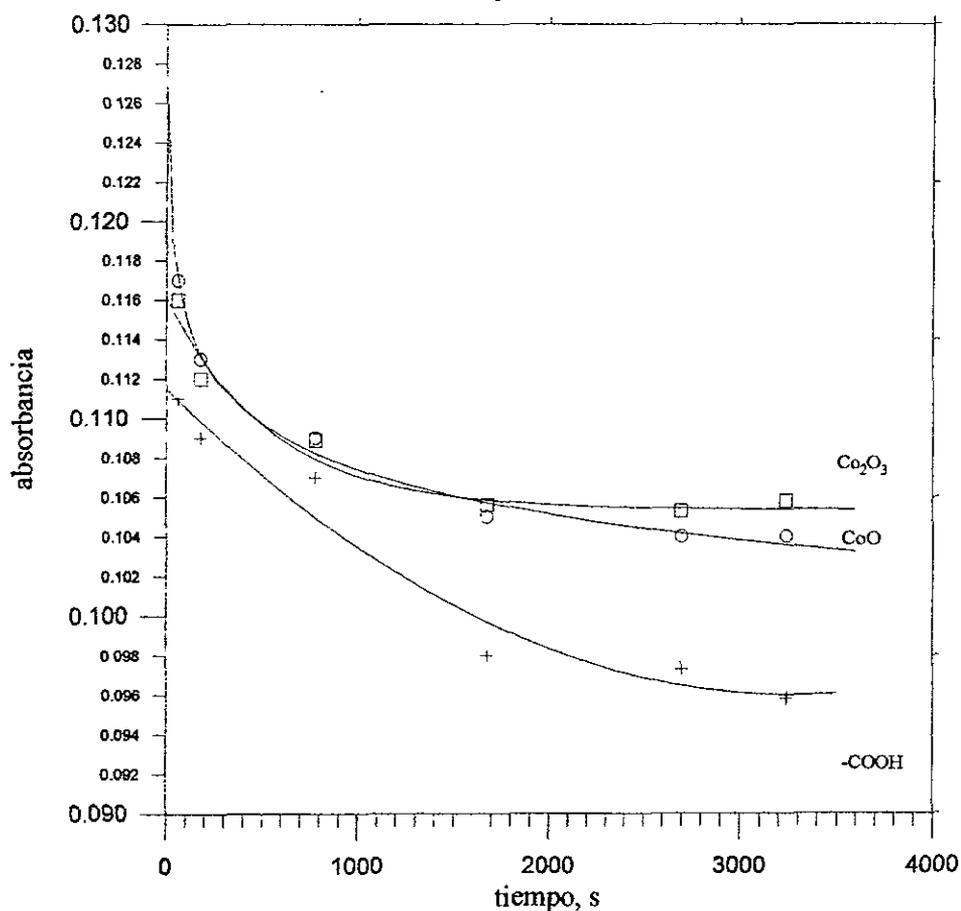
Los valores de la absorbancia al inicio de la reacción, A_0 , para el grupo característico $-\text{COOH}$, para el Co_2O_3 y para el CoO se obtuvieron mediante la extrapolación al tiempo cero de la gráfica Absorbancia vs tiempo (Figura 11.14). Por lo que primero se graficaron las absorbancias a los diferentes tiempos. Los resultados de las lecturas de absorbancia a los diferentes tiempos y la extrapolación, se presentan en la Tabla 11.21:

TABLA 11.21. VALORES DE ABSORBANCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS REACTIVOS CON RELACION EN PESO PAA/Co₃O₄ = 100 (MOLAR = 335).

TIEMPO s	ABSORBANCIA		
	-COOH	Co ₂ O ₃	CoO
0	0.1115	0.1163	0.1269
60	0.1110	0.1160	0.1170
180	0.1090	0.1120	0.1130
780	0.1070	0.1089	0.1090
1680	0.0980	0.1056	0.1050
2700	0.0970	0.1053	0.1040
3240	0.0958	0.1058	0.1040

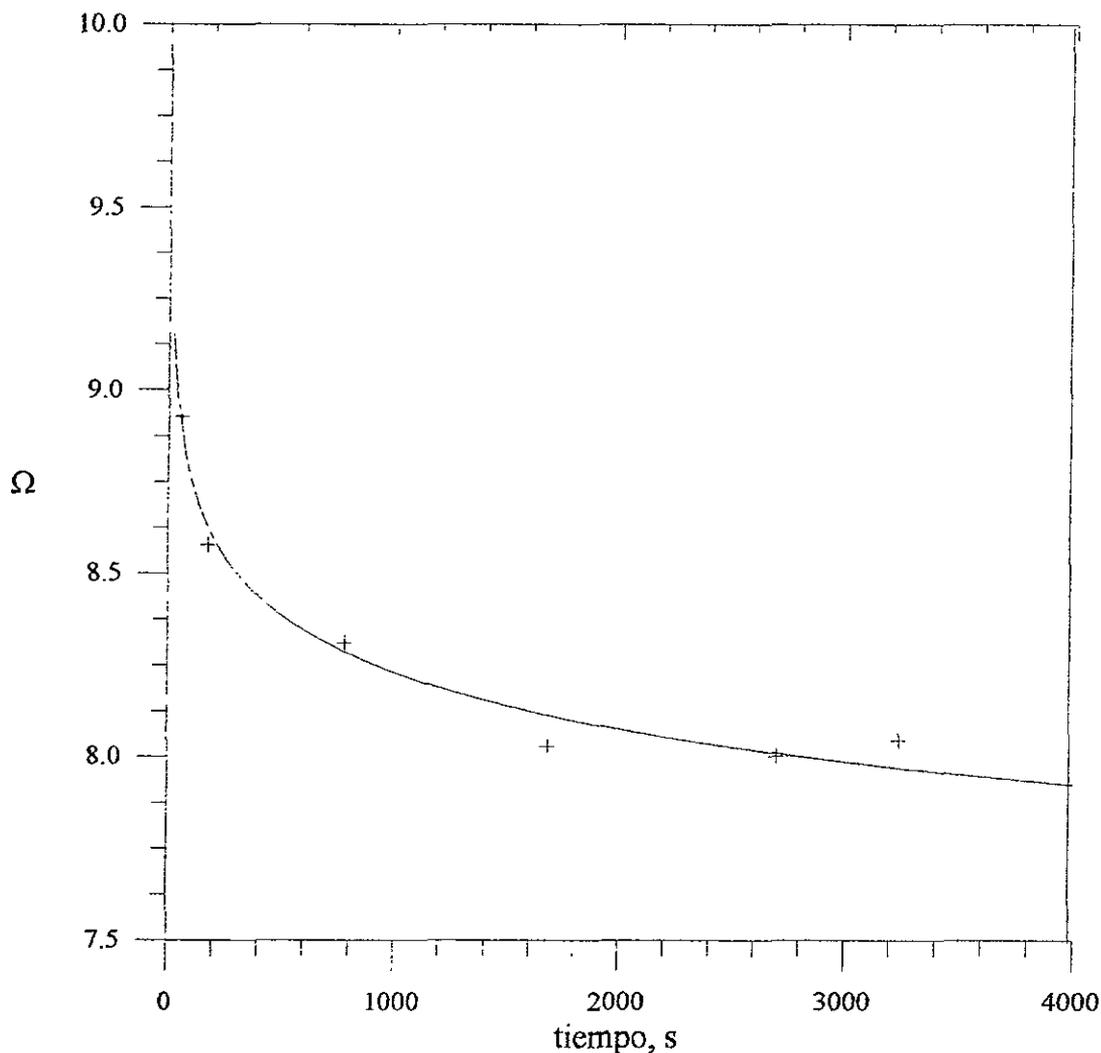
La gráfica A vs. t, (Figura 11.14) muestra la pérdida de absorbancia de los reactivos conforme avanza la reacción.

FIGURA 11.14. GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION PAA + Co₃O₄ CON RELACION EN PESO PAA/Co₃O₄ = 100 (MOLAR = 335) COPA



Los valores de absorbancia x del Co_2O_3 a diferentes tiempos, y los valores de absorbancia (b y c) al tiempo cero obtenidos por extrapolación se introdujeron a la ecuación (11.15) para calcular Ω . Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs t que representa el comportamiento de la reacción de neutralización y cuyo resultado se muestra en la Figura 11.15:

FIGURA 11.15. GRAFICA Ω -TIEMPO DE CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y Co_3O_4 PARA LA RELACION EN PESO = 100 (MOLAR = 335)



Al observar la Figura 11.15 se nota un comportamiento lineal de Ω entre 0 y 100 s; después de este intervalo, la pendiente cambia sensiblemente, señal de que la reacción tiende a estabilizarse. Para

corroborar esto último, se obtiene la ecuación de Ω con respecto al tiempo entre 60 y 3240 s. El comportamiento de Ω , en este intervalo de tiempo, se ajusta al siguiente modelo matemático:

$$\Omega = 9.9426t^{-0.0274}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9874 y un error estándar de 0.0660.

Usando la ecuación última, se calculan los valores entre 5 y 70 segundos y cuyos resultados se presentan en la siguiente Tabla:

TIEMPO s	Ω
5	9.514
10	9.335
15	9.232
20	9.160
25	9.104
30	9.059
40	8.870
50	8.700
70	8.450

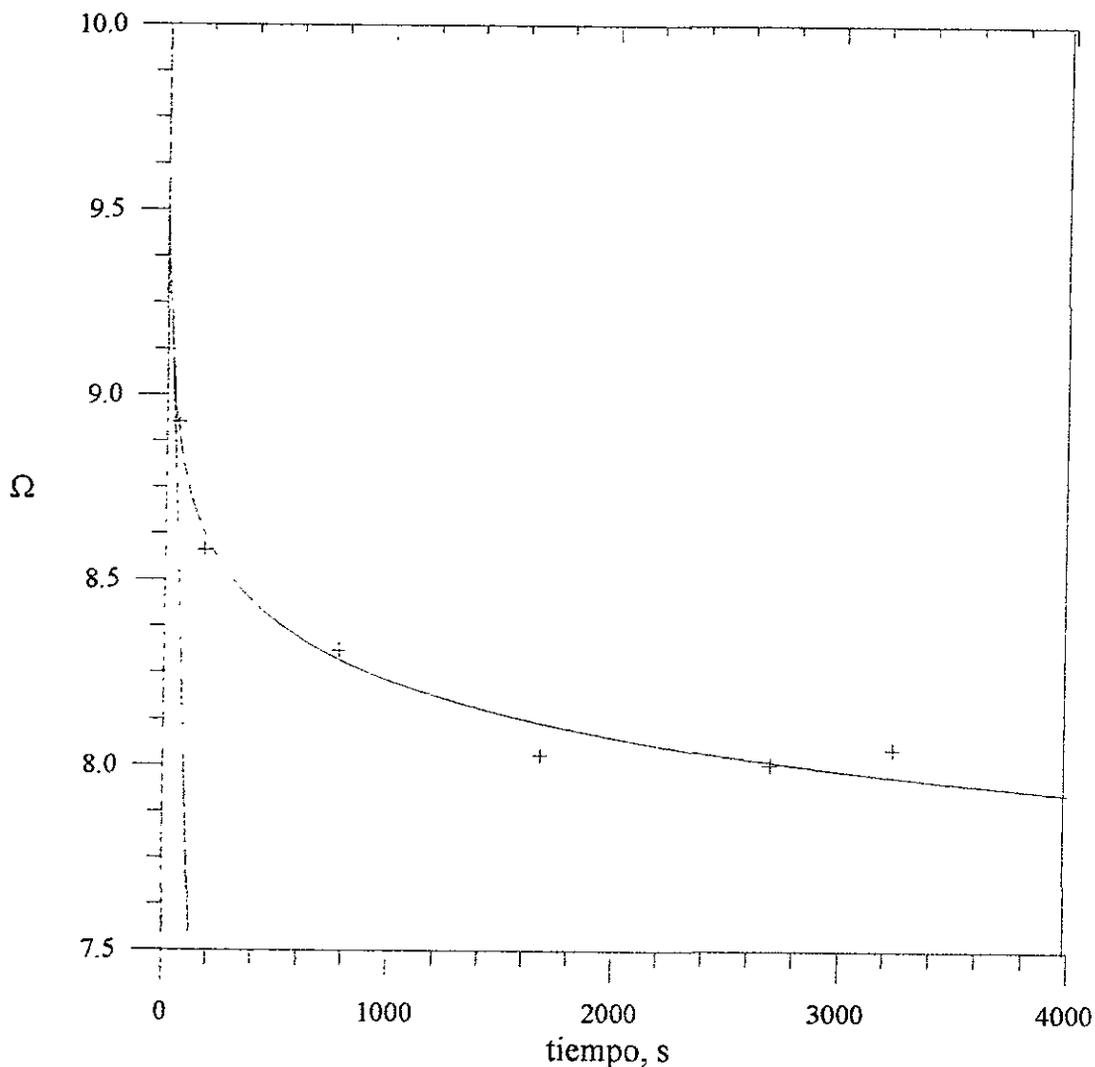
Los valores de Ω y t de la última tabla, para la reacción de neutralización entre 5 y 100 s, se ajustan al siguiente modelo matemático:

$$\Omega_{0 \rightarrow 100s} = -0.0157t + 9.5090$$

con un coeficiente de correlación de 0.9938 y un error estándar de 0.0409.

La Figura 11.16 muestra el comportamiento de ambos modelos matemáticos:

FIGURA 11.16. COMPORTAMIENTO DE LA CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y Co_3O_4 PARA LA RELACION EN PESO = 100 (MOLAR = 335)



La pendiente negativa de la ecuación $\Omega_{0 \rightarrow 100}$, representa la constante de rapidez de la reacción de neutralización cuando se mezclan 100 partes en peso de disolución acuosa de PAA con 1 parte en peso de óxido de cobalto (Co_3O_4) o bien, 335 mol de disolución acuosa de PAA con 1 mol de óxido de cobalto y cuyo valor es de 0.0157 s^{-1} .

2.- Para la muestra con una relación en peso PAA/Co₃O₄, igual a 10 (relación molar = 34):

Se usó la misma metodología que en la muestra anterior. Se ubicaron los picos característicos de los reactivos en los espectros IR y se obtuvieron los valores de absorbancia de cada uno de ellos a diferentes tiempos.

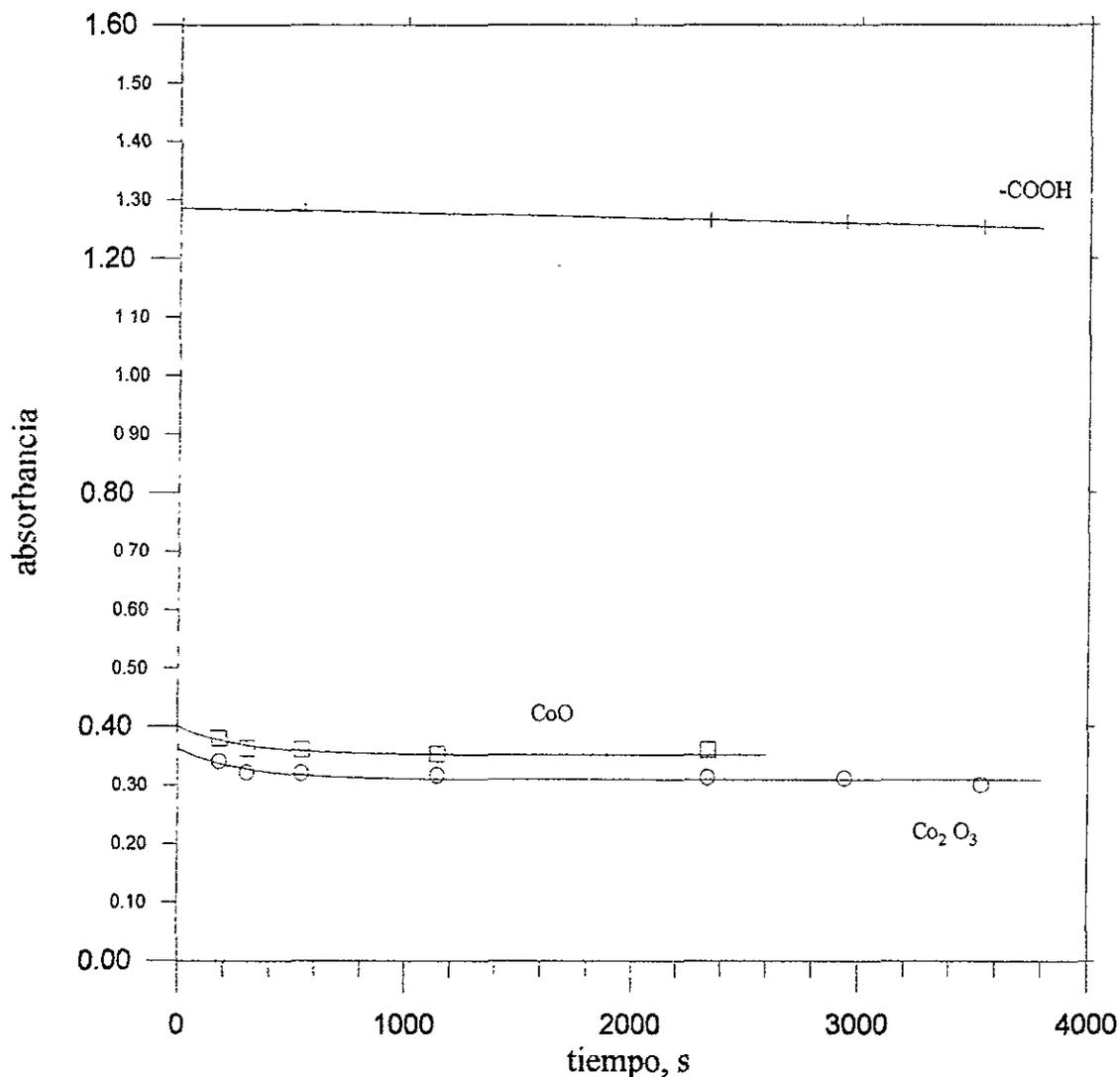
Los valores de la absorbancia al inicio de la reacción, A₀, se obtuvieron mediante la extrapolación al tiempo t=0 de la gráfica Absorbancia vs. tiempo. Los resultados de las lecturas se presentan en la Tabla 11.22:

TABLA 11.22 VALORES DE ABSORBANCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS REACTIVOS EN LA REACCION CON RELACION EN PESO = 10 (MOLAR = 34).

TIEMPO s	ABSORBANCIA		
	-COOH	Co2O3	CoO
0	1.2856	0.3614	0.3995
180	-	0.3800	0.3400
300	1.2842	0.3626	0.3211
540	1.2800	0.3600	0.3200
1140	-	0.3526	0.3158
2340	1.2649	0.3600	0.3125
2940	1.2600	-	0.3111
3540	1.2526	-	0.3000

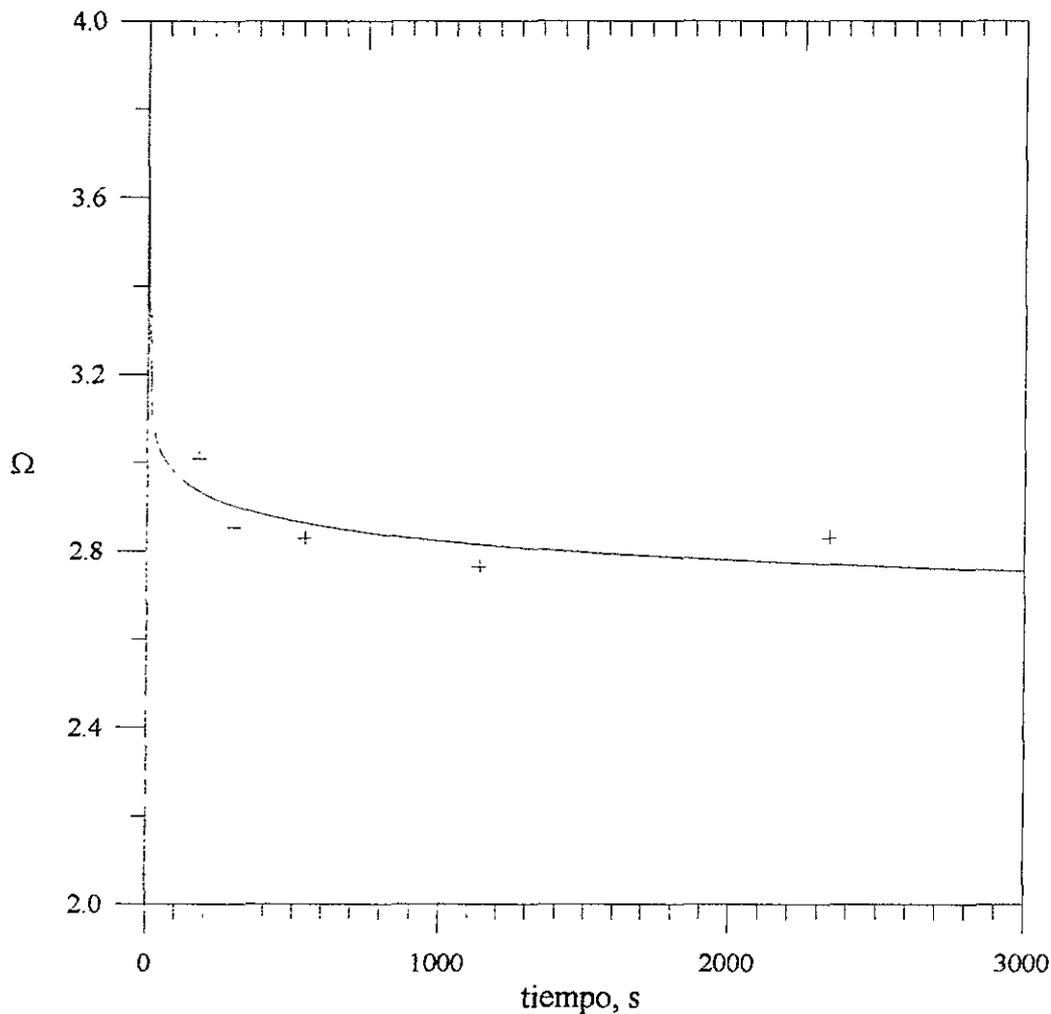
La gráfica A vs. t, (Figura 11.17) muestra la pérdida de absorbancia de los reactivos conforme avanza la reacción.

FIGURA 11.17 GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION

PAA + Co_3O_4 CON RELACION EN PESO = 10 (RELACION MOLAR = 34)

Los valores de absorbancia x a diferentes tiempos y los valores de absorbancia al tiempo cero (b y c) se introdujeron a la ecuación (11.15) para calcular Ω . Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs. t que representa el comportamiento de la reacción de neutralización y cuyo resultado se muestra en la Figura 11.18:

FIGURA 11.18. GRAFICA Ω -TIEMPO DE LA CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y Co_3O_4 PARA LA RELACION EN PESO = 10 (MOLAR = 34).



Al observar la Figura 11.18 se nota un comportamiento lineal de Ω entre 0 y 100 s; después de este intervalo, la pendiente cambia sensiblemente, señal de que la reacción tiende a estabilizarse. Para corroborar esto último, se obtiene la ecuación de Ω con respecto al tiempo entre 180 y 3540 s. El comportamiento de Ω , en este intervalo de tiempo, se ajusta al siguiente modelo matemático:

$$\Omega = 3.7039t^{-0.0426}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9241 y un error estándar de 0.0487.

Usando la ecuación última, se calculan los valores entre 5 y 70 segundos y cuyos resultados se presentan en la siguiente Tabla:

TIEMPO s	Ω
5	3.459
10	3.358
15	3.300
20	3.225
30	3.070
40	2.940
50	2.795
55	2.730
60	2.670
70	2.525

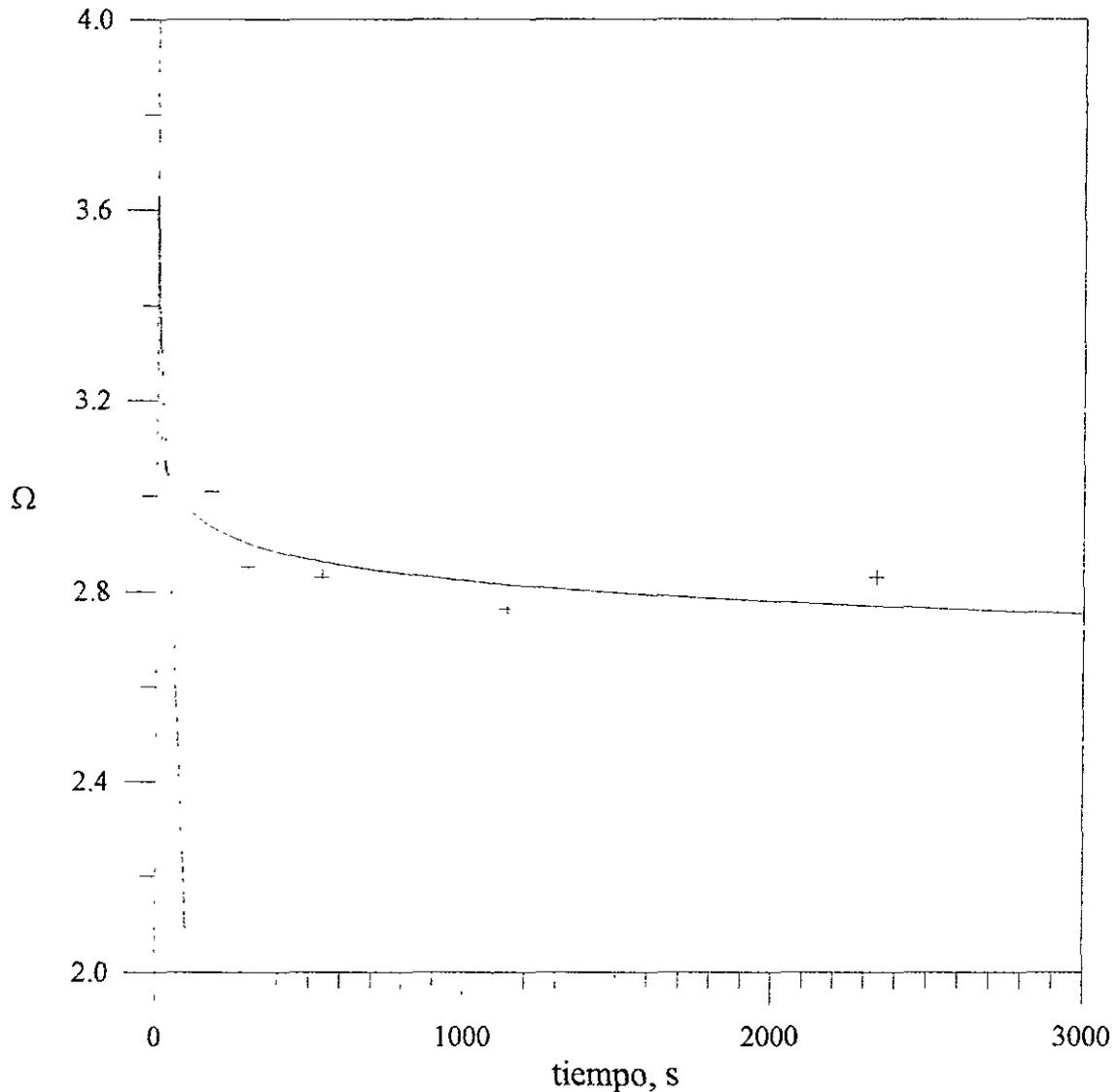
Los valores de Ω y t de la última tabla, para la reacción de neutralización entre 5 y 100 s, se ajustan al siguiente modelo matemático:

$$\Omega_{0 \rightarrow 100s} = -0.0142t + 3.5096$$

con un coeficiente de correlación de 0.9995 y un error estándar de 0.0108.

La Figura 11.19 muestra el comportamiento de ambos modelos matemáticos:

FIGURA 11.19. COMPORTAMIENTO DE LA CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y Co_3O_4 PARA LA RELACION EN PESO = 10 (MOLAR = 34)



La pendiente negativa de la ecuación $\Omega_{0 \rightarrow 70}$, representa la constante de rapidez de la reacción de neutralización cuando se mezclan 10 partes en peso de disolución acuosa de PAA con 1 parte en peso de óxido de cobalto (Co_3O_4) o bien, 34 mol de disolución acuosa de PAA con 1 mol de óxido de cobalto y cuyo valor es de 0.0142 s^{-1} .

3.- Para la muestra con una relación en peso PAA/Co₃O₄, igual a 1 (relación molar = 3.2)

Se usó la misma metodología que en las muestras anteriores. Se ubicaron los picos característicos de los reactivos en los espectros IR y se obtuvieron los valores de absorbancia de cada uno de ellos a diferentes tiempos.

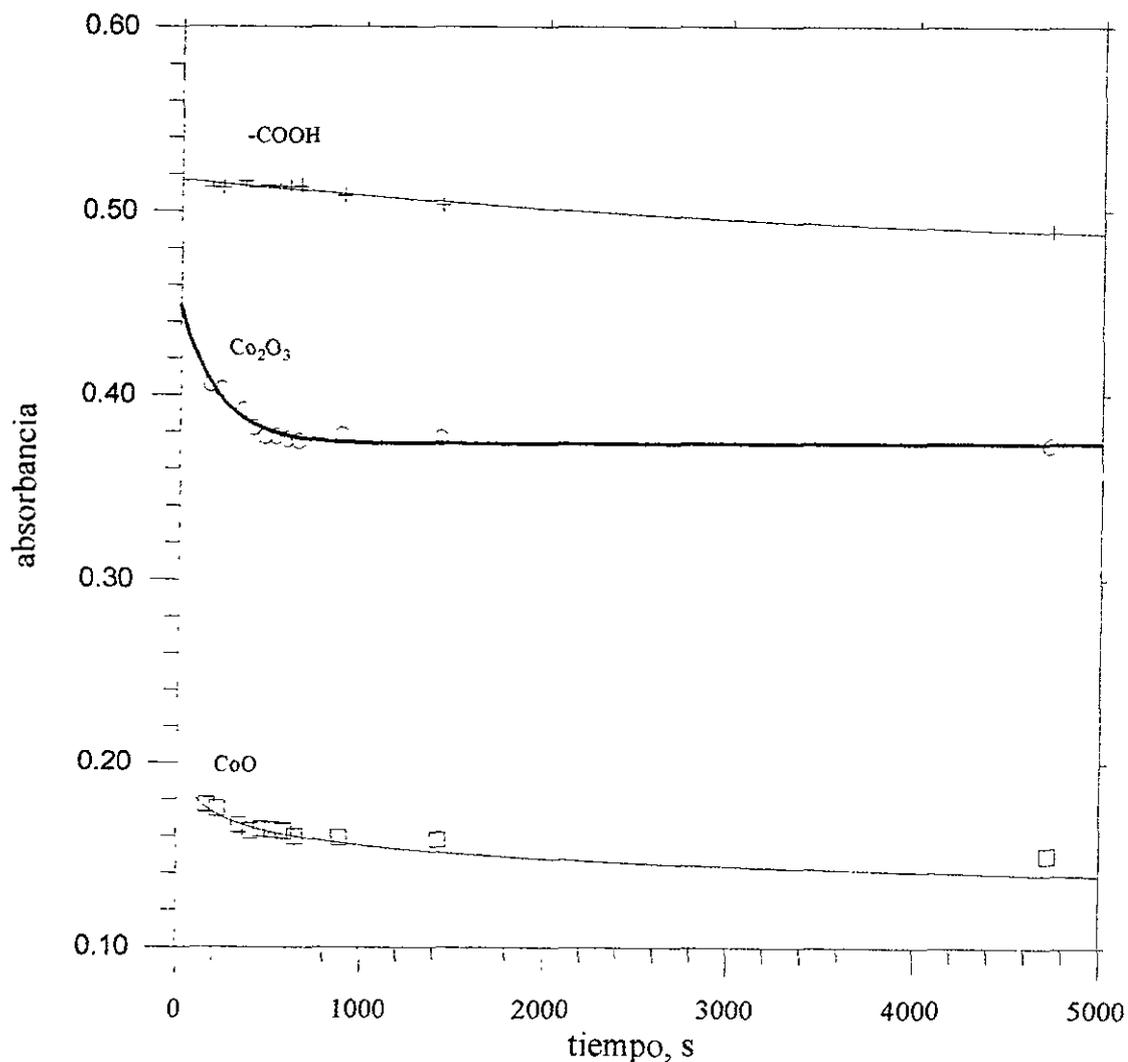
Los valores de la absorbancia al inicio de la reacción, A₀, se obtuvieron mediante la extrapolación al tiempo t=0 de la gráfica Absorbancia vs. tiempo. Los resultados de las lecturas se presentan en la Tabla 11.23:

TABLA 11.23. VALORES DE ABSORBANCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS REACTIVOS DE REACCION CON RELACION EN PESO = 1 (MOLAR = 3.2)

TIEMPO s	ABSORBANCIA		
	-COOH	Co ₂ O ₃	CoO
0	0.5169	0.4487	0.2401
165	0.5129	0.4075	0.1771
225	0.5125	0.4031	0.1750
405	0.5129	0.3822	0.1629
465	0.5138	0.3776	0.1638
525	0.5133	0.3777	0.1633
585	0.5129	0.3758	0.1629
645	0.5133	0.3750	0.1600
885	0.5083	0.3783	0.1592
1425	0.5033	0.3767	0.1583
4725	0.4887	0.3726	0.1500

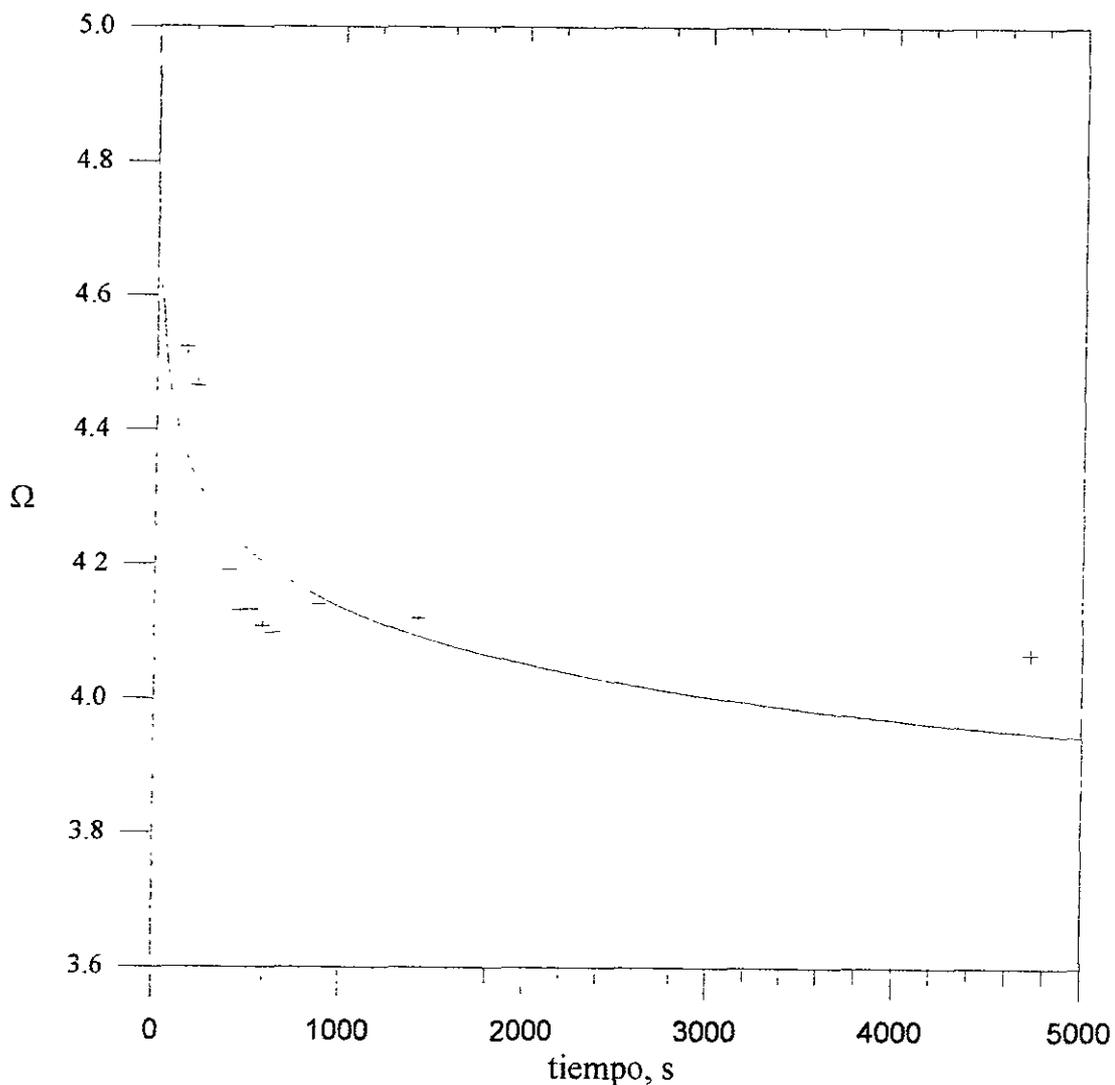
La gráfica A vs. t, (Figura 11.20) muestra la pérdida de absorbancia de los reactivos conforme avanza la reacción.

FIGURA 11.20. GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION
 PAA + Co_3O_4 CON RELACION EN PESO = 1 (RELACION MOLAR = 3.2)



Los valores de absorbancia x a diferentes tiempos y los valores de absorbancia al tiempo cero (b y c) se introdujeron a la ecuación (11.15) para calcular Ω . Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs. t que representa el comportamiento de la reacción de neutralización y cuyo resultado se muestra en la Figura 11.21:

FIGURA 11.21. GRAFICA Ω -TIEMPO DE CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y Co_3O_4 PARA RELACION EN PESO = 1 (MOLAR = 3.2)



Al observar la Figura 11.21 se nota un comportamiento lineal de Ω entre 0 y 100 s; después de este intervalo, la pendiente cambia sensiblemente, señal de que la reacción tiende a estabilizarse. Para corroborar esto último, se obtiene la ecuación de Ω con respecto al tiempo entre 165 y 4725 s. El comportamiento de Ω , en este intervalo de tiempo, se ajusta al siguiente modelo matemático:

$$\Omega = 5.6813t^{-0.0461}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9310 y un error estándar de 0.0805.

Usando la ecuación última, se calculan los valores entre 5 y 100 segundos y cuyos resultados se presentan en la siguiente Tabla:

TIEMPO s	Ω
5	5.275
10	5.109
15	5.014
20	4.948
25	4.898
30	4.856
35	4.822
40	4.767
50	4.600
100	4.120

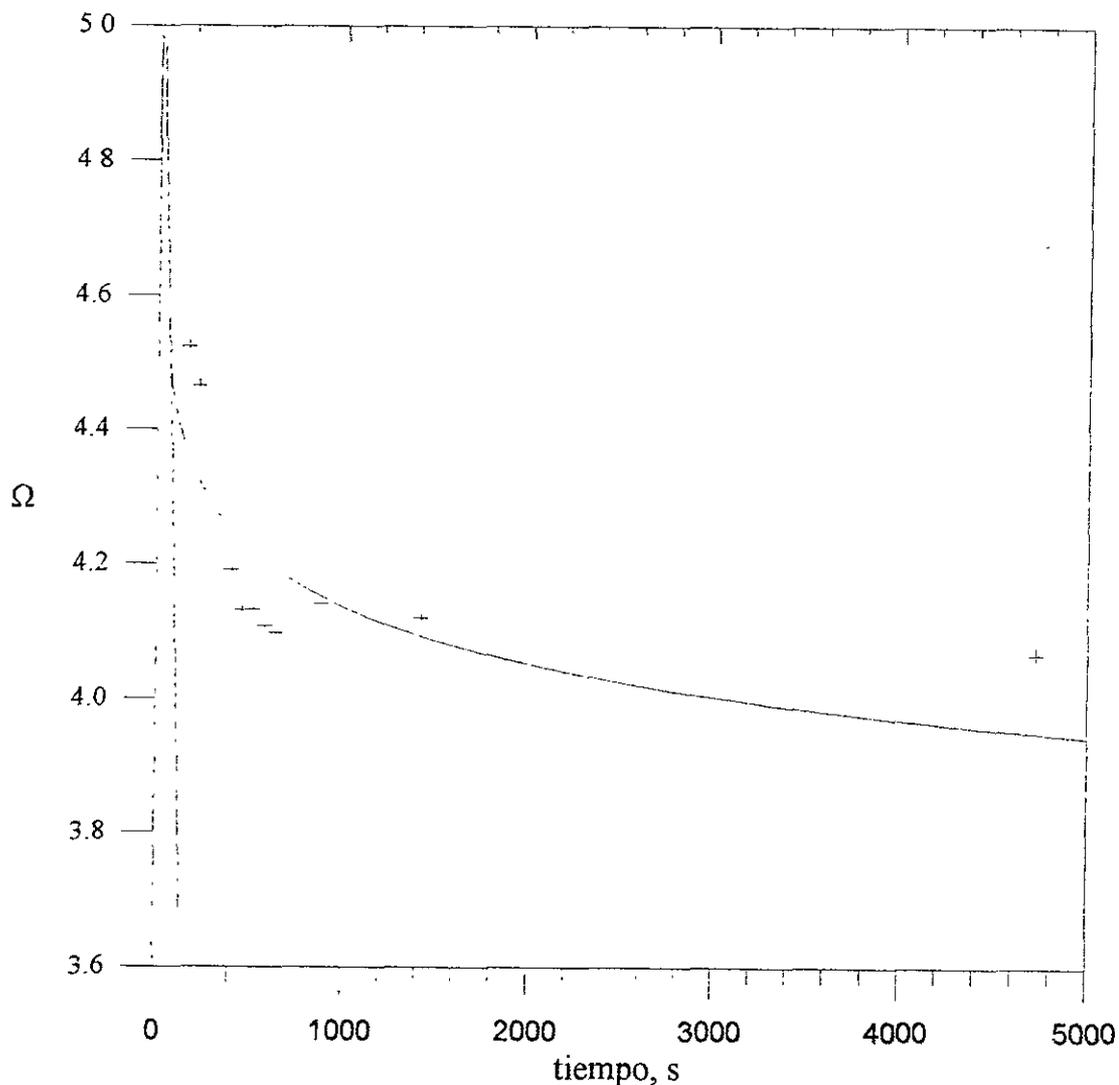
Los valores de Ω y t de la última tabla, para la reacción de neutralización entre 5 y 100 s, se ajustan al siguiente modelo matemático:

$$\Omega_{0 \rightarrow 100s} = -0.0107t + 5.1831$$

con un coeficiente de correlación de 0.9957 y un error estándar de 0.0289.

La Figura 11.22 muestra el comportamiento de ambos modelos matemáticos:

FIGURA 11.22. GRAFICA Ω -TIEMPO DE CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y Co_3O_4 PARA RELACION EN PESO = 1 (MOLAR = 3.2).



La pendiente negativa de la ecuación $\Omega_{0 \rightarrow 100}$ representa la constante de rapidez de la reacción de neutralización cuando se mezclan 1 parte en peso de disolución acuosa de PAA con 1 parte en peso de óxido de cobalto (Co_3O_4) o bien, 3.2 mol de disolución acuosa de PAA con 1 mol de óxido de cobalto y cuyo valor es de 0.0107 s^{-1} .

La Tabla 11.24 presenta los valores de la pseudoconstante k' obtenidos a través de las pendientes, de las diferentes relaciones en peso de PAA/ Co_3O_4 obtenidas a partir del modelo matemático:

$$\Omega = b + m t$$

TABLA 11.24. VALORES DE LA SEUDOCONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION DE NEUTRALIZACION ENTRE PAA Y Co_3O_4 @ T = 18°C.

RELACION EN PESO	RELACION MOLAR	k'
PAA /Co		1/s
100	335.0	0.0157
10	34.0	0.0142
1	3.2	0.0107

Las ecuaciones de desaparición del PAA con respecto al tiempo quedan expresadas como:

$$\frac{d[\text{PAA}]}{dt} = -0.0157[\text{Co}_2\text{O}_3][\text{CoO}] \quad \text{para una relación } \frac{[\text{PAA}]}{[\text{Co}^{+3}]} \text{ en peso} = 100; \text{ molar} = 335$$

$$\frac{d[\text{PAA}]}{dt} = -0.0142[\text{Co}_2\text{O}_3][\text{CoO}] \quad \text{para una relación } \frac{[\text{PAA}]}{[\text{Co}^{+3}]} \text{ en peso} = 10; \text{ molar} = 34$$

$$\frac{d[\text{PAA}]}{dt} = -0.0107[\text{Co}_2\text{O}_3][\text{CoO}] \quad \text{para una relación } \frac{[\text{PAA}]}{[\text{Co}^{+3}]} \text{ en peso} = 1; \text{ molar} = 3.2$$

Como se puede observar en la Tabla 11.24, los valores de las pseudoconstantes de reacción están muy cercanas entre sí. Estos valores dicen que la reacción de neutralización entre la disolución de poli(ácido acrílico) y la mezcla de óxidos de cobalto es una seudoreacción de segundo orden. Hay que recordar que estos estudios son preliminares. Se puede asegurar que el cemento polielectrolítico puede ser “moldeado” durante los primeros 180 segundos.

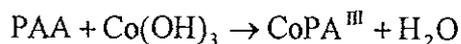
II) REACCION ENTRE PAA y CoF_3 :

Recordemos que la reacción que primero se lleva a cabo es la transformación del CoF_3 en Co(OH)_3 , de lo contrario no se efectuará la reacción de neutralización con el PAA:



El inconveniente de esta reacción es el desprendimiento del HF, un gas tóxico y corrosivo con lo que se limitan las aplicaciones de la poli(sal)

La segunda reacción sucesiva no balanceada sería la neutralización del hidróxido de cobalto III con el PAA:



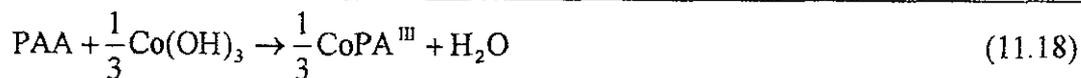
Para efectuar los cálculos de la rapidez de estas reacciones, se hacen las siguientes suposiciones:

- El CoF_3 reacciona para transformarse en Co(OH)_3 como primer paso,
- El Co(OH)_3 reacciona con la unidad fundamental del PAA, y
- La concentración de la disolución de poli(ácido acrílico) está en exceso en la reacción.

Esto significa que tres grupos ácidos de la unidad fundamental del PAA reaccionan con un catión Co^{+3} . De acuerdo con estas suposiciones, la reacción desde el punto de vista estequiométrico debe ser escrita como:



De acuerdo con la literatura,⁽⁴⁵⁾ la rapidez de desaparición de una mol de la unidad fundamental de PAA sobre la base de la anterior reacción, quedaría como:



La reacción total general que se llevó a cabo fue del tipo: $aA + bB \rightarrow \text{productos}$. Suponiendo un modelo de reacción de primer orden con respecto a PAA y con respecto a CoF_3 , el orden total de reacción es de dos. Todas las reacciones consideradas probablemente son unimoleculares, así como de primer orden, es decir, cada proceso de descomposición implica únicamente una molécula. Hay, sin embargo, reacciones de varias clases que satisfacen las ecuaciones de primer orden pero en las cuales realmente intervienen más de una molécula en la reacción química; tales procesos se denominan reacciones pseudounimoleculares. Un ejemplo a considerar son aquellas en las cuales están implicados químicamente las moléculas de un disolvente. La reacción entre el CoF_3 y el PAA es un típico ejemplo. El PAA en disolución acuosa está en exceso con respecto a la concentración del CoF_3 . La cantidad utilizada en el curso de la reacción será despreciable en comparación con el total; así que se puede considerar que la concentración permanece constante en cada momento.

Según la Ley de Acción de Masas, la rapidez dependerá de las concentraciones de las dos sustancias reaccionantes y la rapidez de desaparición del PAA puede expresarse como:

$$-\frac{d[\text{C}_{\text{PAA}}]}{dt} = k\text{C}_{\text{PAA}}\text{C}_{\text{Co(OH)}_3} \quad (11.19)$$

De acuerdo con la reacción total $aA + bB \rightarrow \text{productos}$, donde a es el número de moles de PAA y b , el número de moles de Co(OH)_3 , el Co(OH)_3 se consume b veces más rápido que 1 mol de la disolución acuosa de PAA; de la ecuación (11.18), $b=1/3$ por lo que la desaparición del Co(OH)_3 se puede escribir como:

$$-\frac{d[\text{C}_{\text{PAA}}]}{dt} = \frac{1}{3}k\text{C}_{\text{PAA}}\text{C}_{\text{Co(OH)}_3} \quad (11.20)$$

Para resolver la ecuación (11.19) al igual que sucedió en la reacción de neutralización del PAA con $\text{Co}(\text{OH})_3$, se deben expresar las concentraciones de PAA y $\text{Co}(\text{OH})_3$ en términos de una sola variable (la concentración de PAA) denominada x . Nuevamente empleando los conceptos ya enunciados de la Ley de Lambert-Beer, y designando a y b como los valores iniciales de las absorbancias A al tiempo cero del PAA y del $\text{Co}(\text{OH})_3$, la concentración del PAA queda definida como:

$$C_{\text{PAA}} = a - x$$

La concentración del $\text{Co}(\text{OH})_3$ en función de la concentración del PAA que reacciona, queda como:

$$C_{\text{Co}(\text{OH})_3} = b - \frac{1}{3}x$$

Usando las dos últimas expresiones y sustituyéndolas en la ecuación (11.19), la ecuación de rapidez de la reacción del PAA queda como:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \left(b - \frac{x}{3} \right)$$

Como la cantidad de PAA en disolución acuosa se encuentra en exceso, la cantidad usada es despreciable y se puede considerar que la concentración es constante por lo que la ecuación de la rapidez toma la forma:

$$\frac{dx}{dt} = k' \left(b - \frac{x}{3} \right)$$

de esta forma la rapidez de neutralización es proporcional a la concentración del CoF_3 . La rapidez de reacción así calculada es igual al producto de la velocidad específica, k' , por la concentración del CoF_3 . Para evaluar la constante k' será necesario integrar la última ecuación recordando que cuando t es cero (al inicio de la reacción), la cantidad transformada x será cero. Después es x a cualquier tiempo. Con esto se llega a la expresión general dada en la ecuación (11.21):

$$\Omega = k't = 3 \left[\ln \left(\frac{3b}{3b - x} \right) \right] \quad (11.21)$$

Donde los valores de x representan la absorbancia del grupo CoF_3 a diferentes tiempos. El valor de b es la absorbancia al tiempo cero del CoF_3 obtenido por extrapolación en la gráfica absorbancia-tiempo. La porción izquierda de la expresión (11.21), Ω , se gráfica vs. t . La pendiente de la línea recta en un intervalo dado, es el valor de la constante de reacción k' ; de esta forma se determina la rapidez de neutralización del PAA. Recordar que Ω es adimensional.

Con el fin de poder comparar estequiométricamente las cantidades de reactivos, se presenta el número de moles del fluoruro de cobalto III frente al número de moles de la unidad fundamental del poli(ácido acrílico). El peso molecular de la unidad fundamental es de 72 g/mol. Los resultados se presentan en la Tabla 11.25:

TABLA 11.25. CANTIDADES DE PAA Y CoF_3 USADAS PARA LA REACCION DE NEUTRALIZACION.

MUESTRA	PAA g	CoF3 g	PAA/CoF3 peso	PAA gmol	CoF3 gmol	PAA/CoF3 molar
COPAD	0.1712	0.0698	2.5	2.40E-03	6.02E-04	4.0
COPAE	0.2610	0.4395	0.6	3.60E-03	3.79E-03	1.0
COPAF	0.1895	0.1929	1.0	2.60E-03	1.66E-03	1.6

1.- Para la muestra con una relación en peso PAA/ CoF_3 , igual a 2.50 (relación molar = 4)

Se ubicaron los dos picos característicos de los reactivos [$-\text{COOH}$ ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$), y CoF_3 ($\sim 825 \text{ cm}^{-1}$)] en los espectros IR y se obtuvieron los valores de absorbancia de cada uno de ellos a diferentes tiempos.

Los valores de la absorbancia al inicio de la reacción, A_0 , para los grupos característicos del $-\text{COOH}$, y CoF_3 se obtuvieron mediante la extrapolación al tiempo cero de la gráfica Absorbancia vs tiempo (Figura 11.23). Por lo que primero se graficaron las absorbancias a los diferentes

tiempos. Los resultados de las lecturas de absorbancia a los diferentes tiempos y la extrapolación, se presentan en la Tabla 11.26:

TABLA 11.26. VALORES DE ABSORBANCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS REACTIVOS

DE REACCION CON RELACION EN PESO = 2.50 (MOLAR = 4)

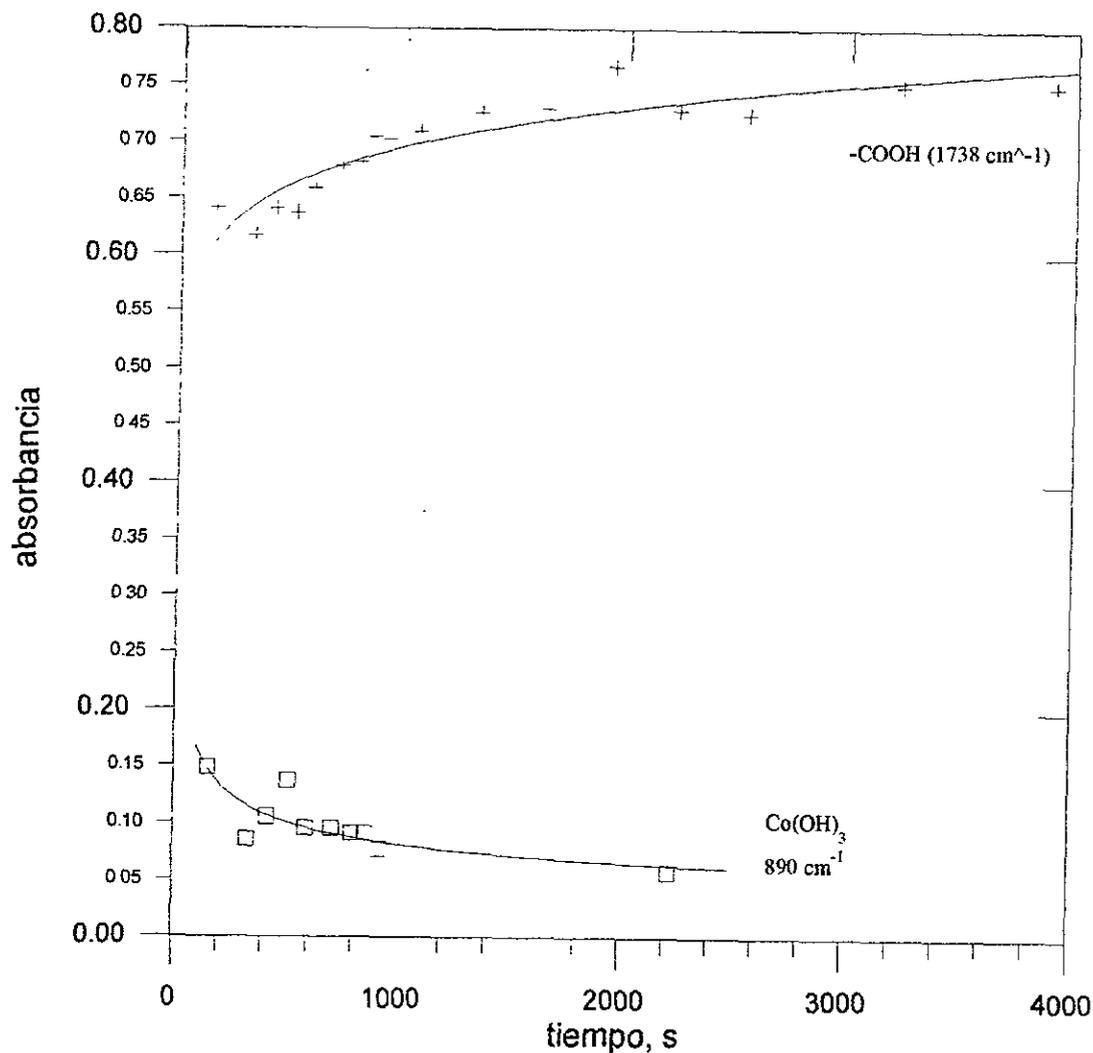
TIEMPO s	ABSOR BANCIA	
	-COOH	CoF3
0	0.6025	0.1826
150	0.6407	0.1481
330	0.6167	0.0853
420	0.6404	0.1053
510	0.6364	0.1364
590	0.6587	0.0953
705	0.6786	0.0952
795	0.6818	0.0909
857	0.7045	0.0909
924	0.7019	0.0769
1065	0.7083	-
1335	0.7258	-
1630	0.7294	-
1935	0.7667	-
2225	0.7286	0.0571
2545	0.7250	-
3225	0.7500	-
3905	0.7500	-

La gráfica A vs. t, (Figura 11.23) muestra el comportamiento de la absorbancia de los reactivos conforme avanza la reacción. Se aprecia que la absorbancia del poli(ácido) va en aumento mientras que la de la sal fluorada disminuye; esto se debe a que el cemento formado pierde agua, es decir, el cemento se va secando (fraguado) conforme avanza el tiempo y la concentración del PAA en el mismo, se incrementa dando origen a que los valores de absorbancia del grupo -COOH aumenten con el tiempo.

La cantidad de trifluoruro de cobalto es pequeña (2.5 partes en peso de PAA por 1 parte en peso de CoF_3 ; o bien, 4 mol de PAA por 1 mol de fluoruro de cobalto III.

La reacción de neutralización se lleva a cabo porque apareció el pico de la polisal ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) y los valores de absorbancia de la sal inorgánica disminuyen como se puede ver en la Figura 11.23:

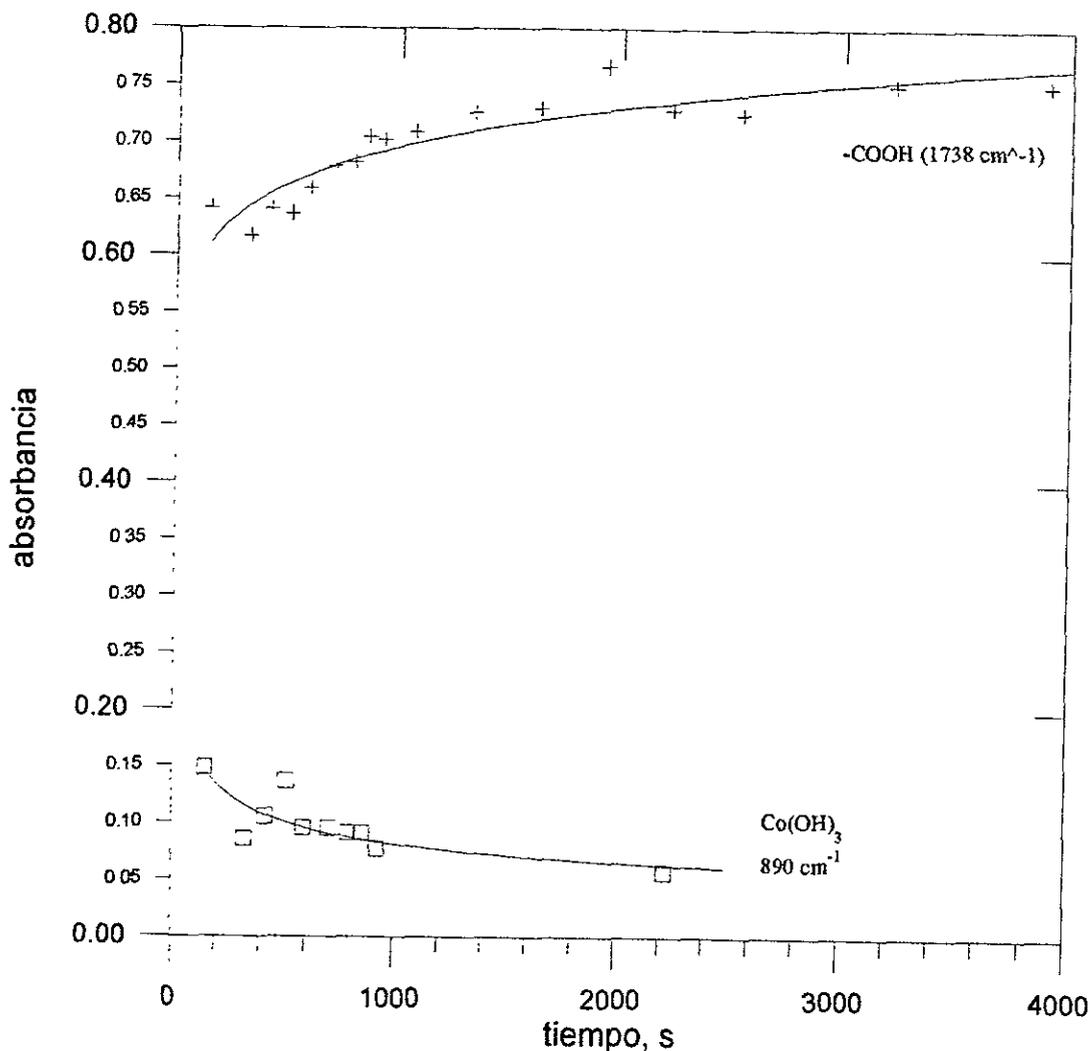
FIGURA 11.23. GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION
PAA + CoF_3 CON RELACION EN PESO = 2.50 (RELACION MOLAR = 4)



Los valores de absorbancia x del Co(OH)_3 a los diferentes tiempos y los valores de absorbancia al tiempo cero (b) se introdujeron a la ecuación (11.21) para calcular Ω . Hay que recordar que en la ecuación (11.21), los valores de x representan la absorbancia del Co(OH)_3 a diferentes tiempos. Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs. t que

La reacción de neutralización se lleva a cabo porque apareció el pico de la polisal ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) y los valores de absorbancia de la sal inorgánica disminuyen como se puede ver en la Figura 11.23:

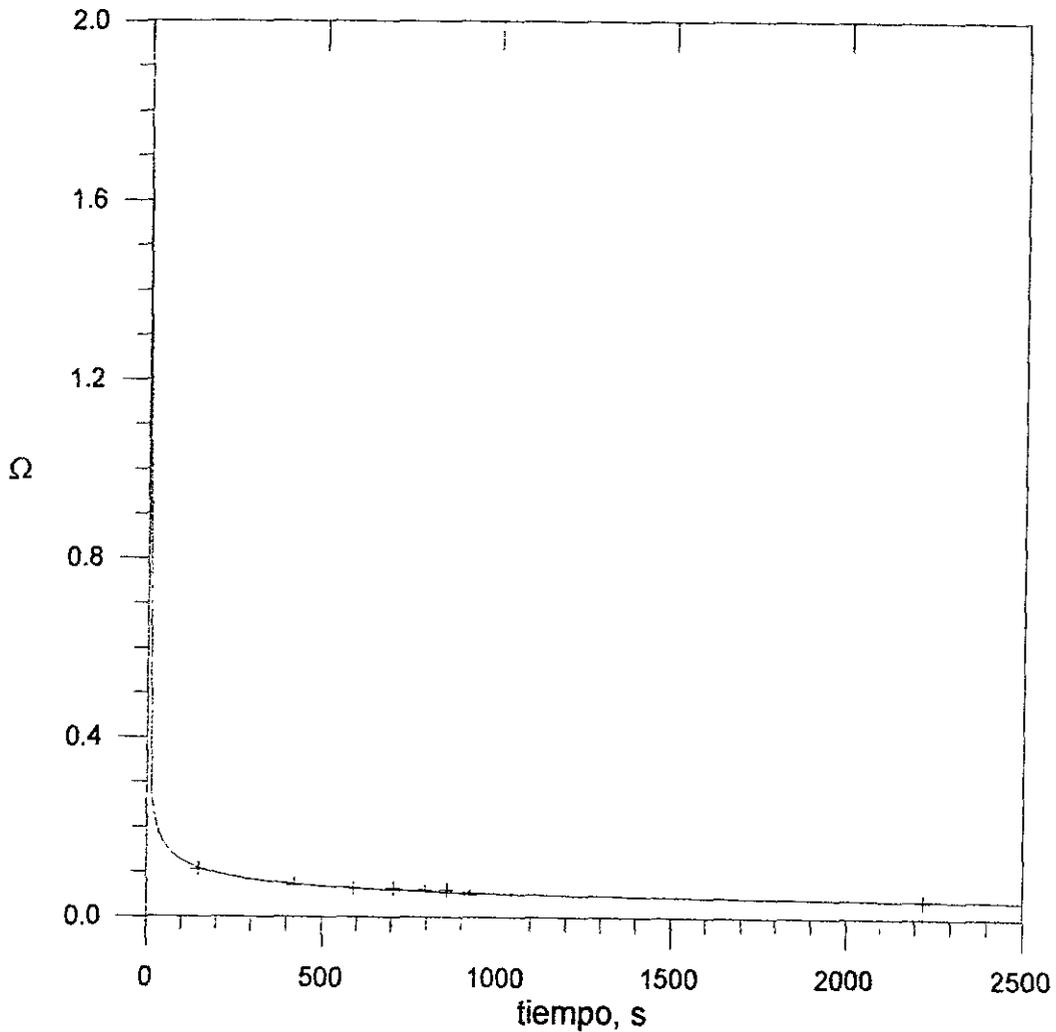
FIGURA 11.23. GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION
PAA + CoF_3 CON RELACION EN PESO = 2.50 (RELACION MOLAR = 4)



Los valores de absorbancia x del Co(OH)_3 a los diferentes tiempos y los valores de absorbancia al tiempo cero (b) se introdujeron a la ecuación (11.21) para calcular Ω . Hay que recordar que en la ecuación (11.21), los valores de x representan la absorbancia del Co(OH)_3 a diferentes tiempos. Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs. t que

representa el comportamiento de la reacción de neutralización y cuyo resultado se muestra en la Figura 11.24:

FIGURA 11.24. GRAFICA Ω -TIEMPO DE CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y CoF_3 PARA RELACION EN PESO = 2.50 (MOLAR = 4)



Para comprobar si una reacción es de primer orden, es necesario ver si los resultados experimentales satisfacen la ecuación de una línea recta. Algunas veces es difícil conocer la concentración inicial debido a la incertidumbre en la determinación del momento exacto en que comienza la reacción. Para subsanar este detalle se puede eliminar el valor de la concentración inicial, b en este caso. Se leen dos valores diferentes de $b-x$ en intervalos de tiempo. En este caso

serán $b-x_1$ y $b-x_2$ en los intervalos de tiempo t_1 y t_2 respectivamente; por lo tanto la pseudoconstante

k' se expresa como:

$$k' = \frac{3}{t_2 - t_1} \ln \frac{b - x_1}{b - x_2}$$

En lugar de calcular k' para diversos intervalos de tiempo, se puede emplear un método gráfico para cubrir el período de reacción deseado. Despejando de la ecuación (11.21) al tiempo t , se tiene:

$$t = \frac{3}{k'} (\ln 3b) - \frac{3}{k'} \ln(3b - x)$$

Como el primer término del segundo miembro de la última ecuación es constante, se deduce que para una reacción de primer orden, el diagrama t vs $\ln(3b-x)$ será lineal. La pendiente de la lineal es igual a $-3/k'$, permitiendo así evaluar la velocidad de reacción específica k' .

En concordancia con lo anteriormente escrito, se obtiene la ecuación de Ω con respecto al tiempo entre 150 y 2225 s. El comportamiento de Ω , en este intervalo de tiempo, se ajusta al siguiente modelo matemático:

$$\Omega = 0.6429t^{-0.3606}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9873 y un error estándar de 0.0034.

Usando la ecuación última, se calculan los valores entre 5 y 100 segundos. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla:

TIEMPO s	Ω
5	0.3600
10	0.2800
15	0.2420
20	0.2180
25	0.2010
30	0.1890
40	0.1700
50	0.1570
60	0.1470
70	0.1390
80	0.1323
85	0.1295
90	0.1269
95	0.1244
100	0.1220

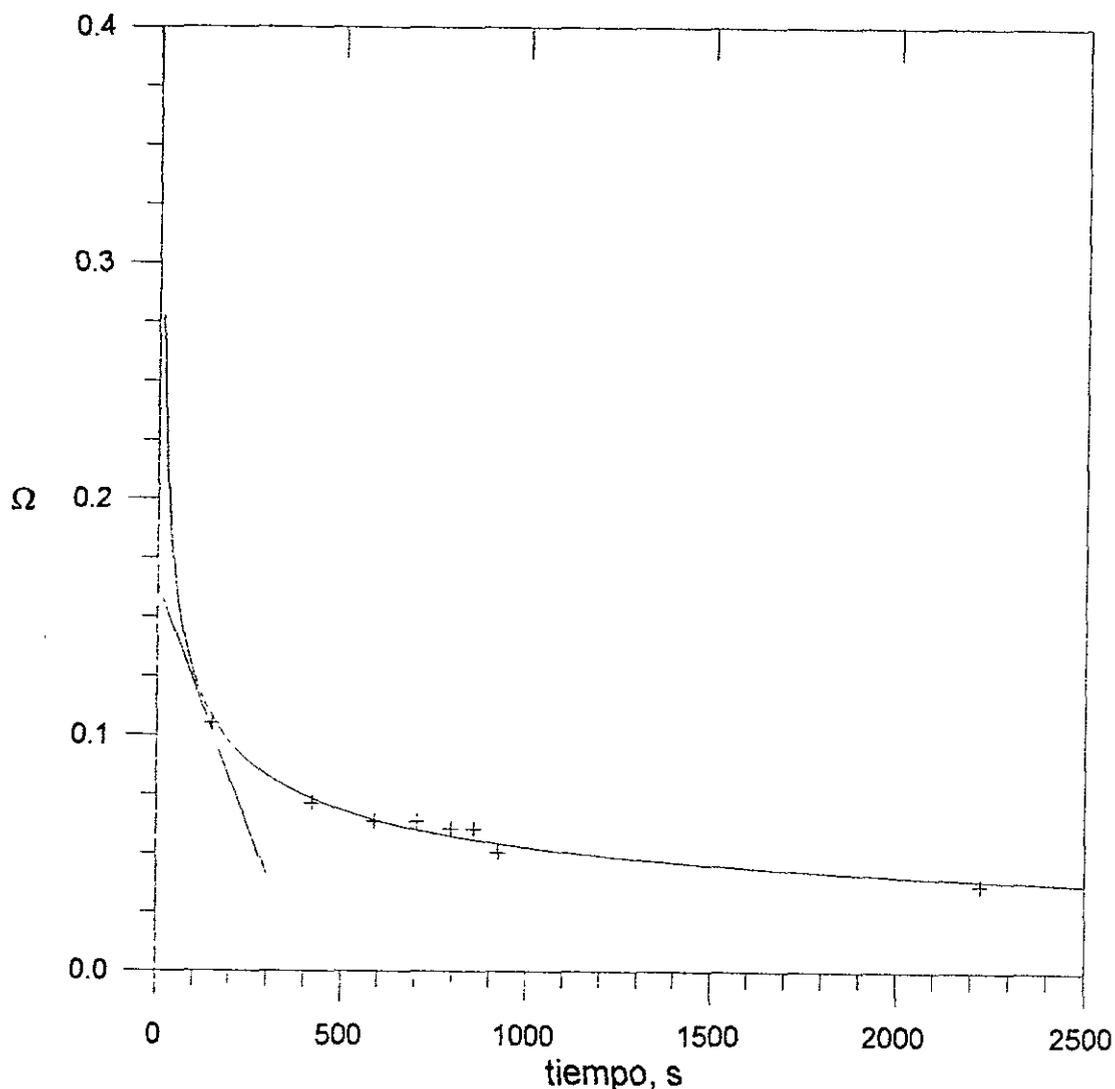
Los valores de Ω y t de la última tabla, para la reacción de neutralización entre 5 y 100 s, se ajustan al modelo matemático de una línea recta:

$$\Omega_{0 \rightarrow 100s} = -0.00041t + 0.1636$$

con un coeficiente de correlación de 0.9990 y un error estándar de 0.0012.

La Figura 11.25 muestra el comportamiento de ambos modelos matemáticos:

FIGURA 11.25. COMPORTAMIENTO DE LA CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y CoF_3 PARA LA RELACION EN PESO = 2.50 (MOLAR = 4)



La pendiente negativa de la ecuación $\Omega_{0 \rightarrow 100s}$ representa la constante de rapidez de la reacción de neutralización cuando se mezclan 2.50 partes en peso de disolución acuosa de PAA con 1 parte en

peso de trifluoruro de cobalto (CoF_3) o bien, 4 mol de disolución acuosa de PAA con 1 mol de trifluoruro de cobalto y cuyo valor es de 0.00041 s^{-1} .

2.- Para la muestra con una relación en peso PAA/ CoF_3 , igual a 0.60 (relación molar = 1)

Se ubicaron los dos picos característicos de los reactivos en los espectros IR y se obtuvieron los valores de absorbancia de cada uno de ellos a diferentes tiempos.

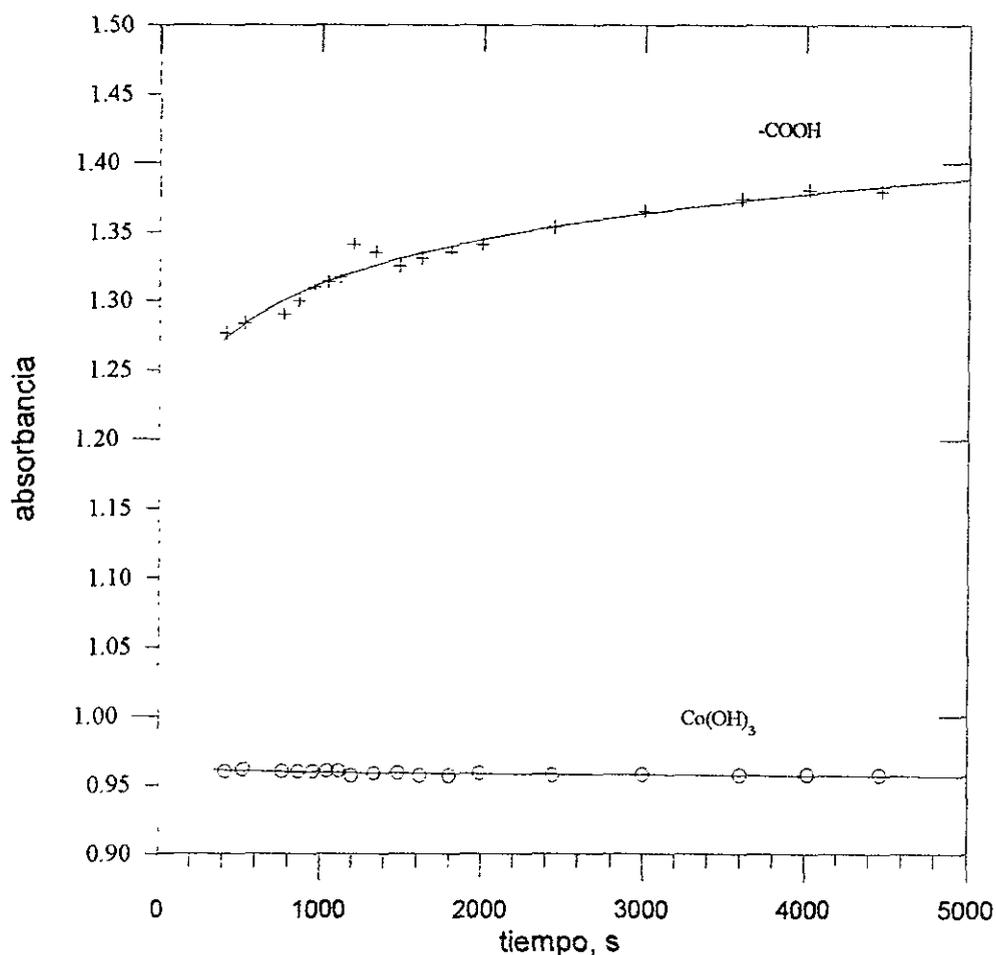
Los valores de la absorbancia al inicio de la reacción, A_0 , para los grupos característicos se obtuvieron mediante la extrapolación al tiempo cero en la gráfica Absorbancia vs. tiempo. Los resultados de las lecturas se presentan en la Tabla 11.27:

TABLA 11.27. VALORES DE ABSORBANCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS REACTIVOS DE REACCION CON RELACION EN PESO = 0.60 (MOLAR = 1)

TIEMPO s	ABSOR BANCIA	
	-COOH	CoF3
0	1.1035	0.9631
420	1.2767	0.9600
527	1.2838	0.9618
765	1.2905	0.9601
865	1.3000	0.9601
960	1.3101	0.9601
1045	1.3140	0.9605
1120	1.3175	0.9605
1200	1.3411	0.9571
1340	1.3351	0.9588
1485	1.3250	0.9589
1620	1.3310	0.9569
1800	1.3357	0.9571
1995	1.3411	0.9589
2445	1.3537	0.9574
3000	1.3654	0.9577
3600	1.3741	0.9574
4020	1.3808	0.9577
4470	1.3796	0.9574

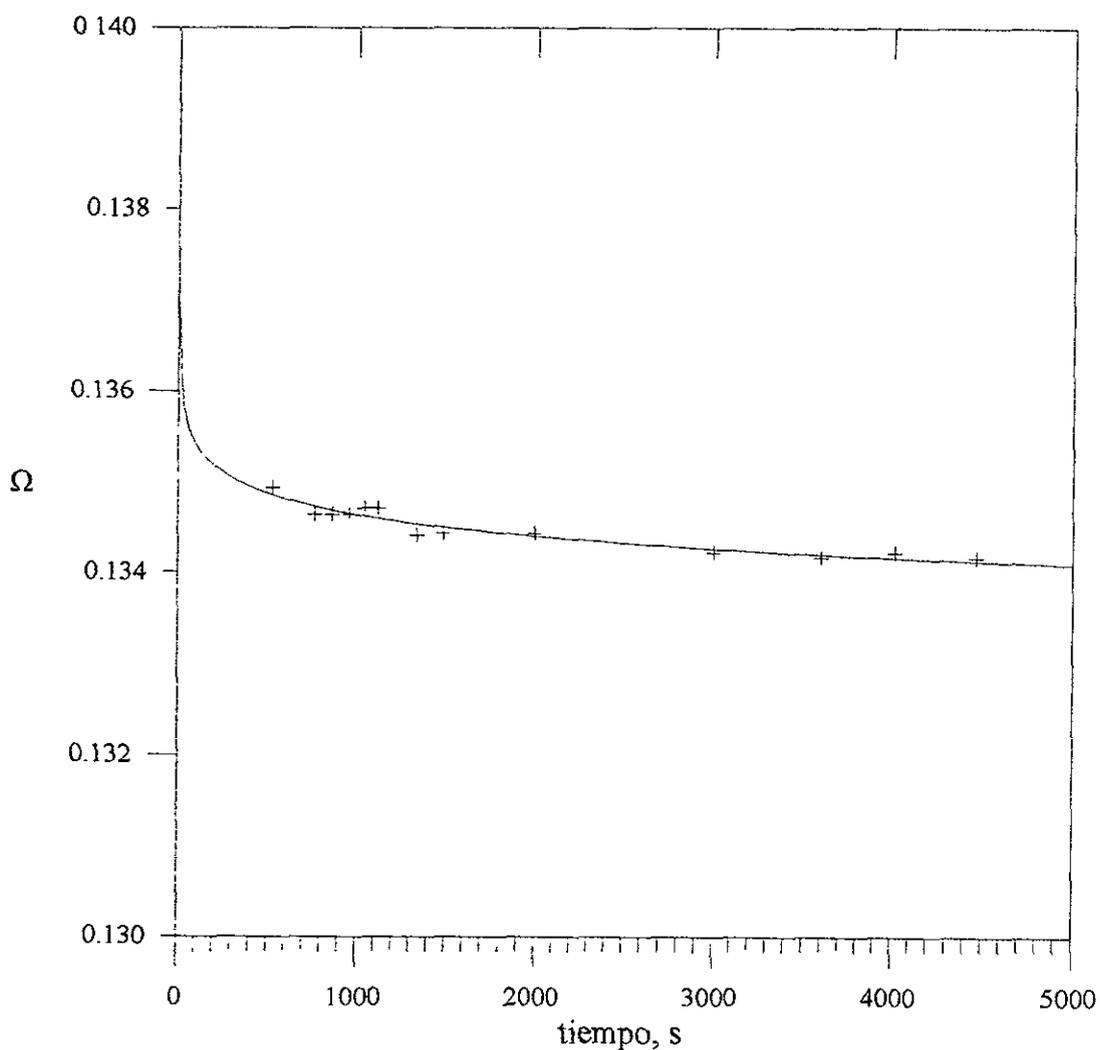
La gráfica A vs. t, (Figura 11.26) muestra el comportamiento de la absorbancia de los reactivos conforme avanza la reacción. Se aprecia que la absorbancia del poli(ácido) va en aumento mientras que la de la sal fluorada disminuye; nuevamente se debe a que el cemento formado pierde agua conforme avanza el tiempo y la concentración del PAA en el mismo se incrementa dando origen a que los valores de absorbancia del grupo -COOH aumenten con el tiempo. La cantidad de trifluoruro de cobalto es pequeña (0.60 partes en peso de PAA por 1 parte en peso de CoF_3 ; o bien, 1 mol de PAA por 1 mol de fluoruro de cobalto III. La reacción de neutralización se lleva a cabo porque aparece el pico de la polisal ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) y los valores de absorbancia de la sal inorgánica disminuyen como se puede ver en la Figura 11.26:

FIGURA 11.26. GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION
PAA + CoF_3 CON RELACION EN PESO = 0.60 (RELACION MOLAR = 1)



Los valores de absorbancia x del $\text{Co}(\text{OH})_3$ a los diferentes tiempos y los valores de absorbancia al tiempo cero (b) se introdujeron a la ecuación (11.21) para calcular Ω . Hay que recordar que en la ecuación (11.21), los valores de x representan la absorbancia del $\text{Co}(\text{OH})_3$ a diferentes tiempos. Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs. t que representa el comportamiento de la reacción de neutralización y cuyo resultado se muestra en la Figura 11.27:

FIGURA 11.27 GRAFICA Ω -TIEMPO DE CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y CoF_3 PARA RELACION EN PESO = 0.60 (MOLAR = 1)



Al igual que en el caso número 1, en lugar de calcular k' para diversos intervalos de tiempo, se emplea el método gráfico para cubrir el período de reacción deseado. En concordancia con lo anteriormente escrito, se obtiene la ecuación de Ω con respecto al tiempo entre 420 y 4470 s. El comportamiento de Ω , en este intervalo de tiempo, se ajusta al siguiente modelo matemático:

$$\Omega = 0.1370t^{-0.0025}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9535 y un error estándar de 0.00008.

Usando la ecuación última, se calculan los valores entre 5 y 100 segundos. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla:

TIEMPO s	Ω
5	0.1364
10	0.1362
15	0.1360
20	0.1360
25	0.1359
30	0.1358
40	0.1357
60	0.1356
100	0.1339

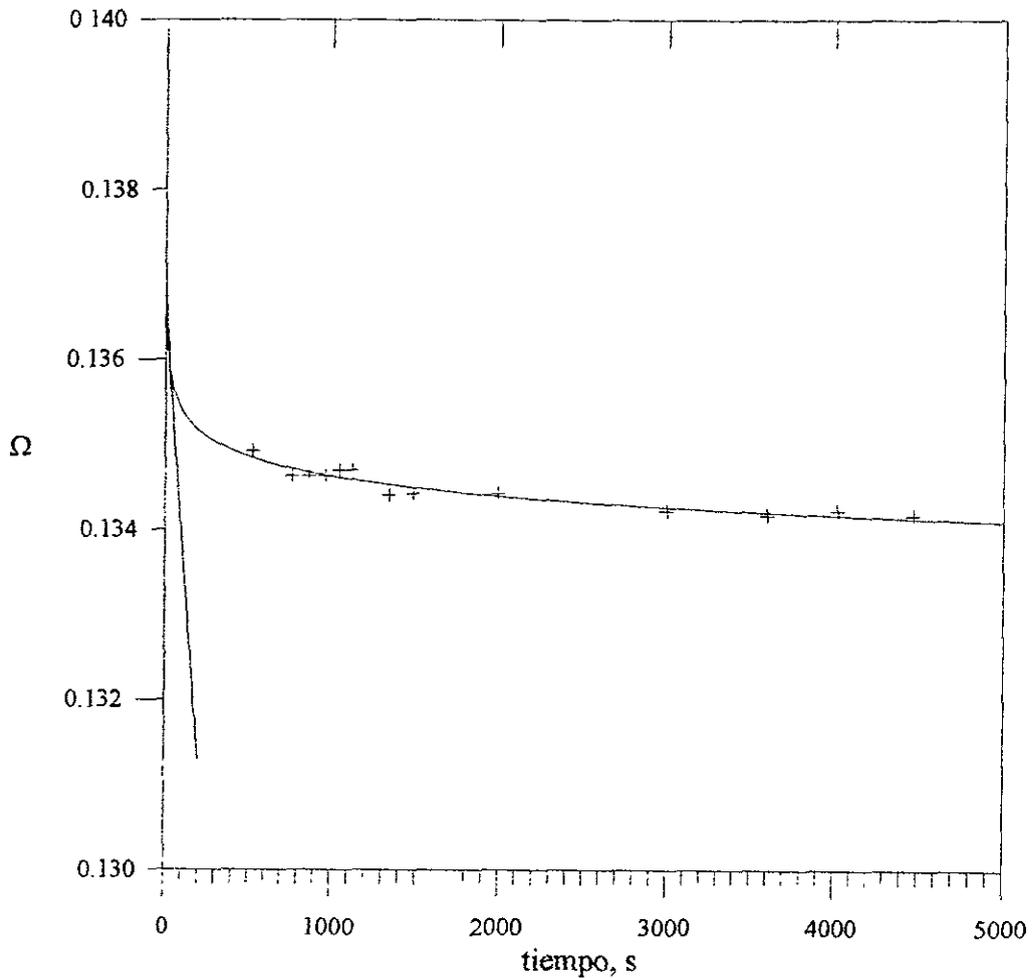
Los valores de Ω y t de la última tabla, para la reacción de neutralización entre 5 y 100 s, se ajustan al modelo matemático de una línea recta:

$$\Omega_{0 \rightarrow 100s} = -0.000026t + 0.1365$$

con un coeficiente de correlación de 0.9998 y un error estándar de 0.00005.

La Figura 11.28 muestra el comportamiento de ambos modelos matemáticos:

FIGURA 11.28. COMPORTAMIENTO DE LA CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION ENTRE PAA Y CoF_3 PARA LA RELACION EN PESO = 0.60 (MOLAR = 1)



La pendiente negativa de la ecuación $\Omega_{0 \rightarrow 100}$, representa la constante de rapidez de la reacción de neutralización cuando se mezclan 0.60 partes en peso de disolución acuosa de PAA con 1 parte en peso de trifluoruro de cobalto (CoF_3) o bien, 1 mol de disolución acuosa de PAA con 1 mol de trifluoruro de cobalto y cuyo valor es de 0.000026 s^{-1} .

3.- Para la muestra con una relación en peso PAA/CoF₃, igual a 1.00 (relación molar = 1.6)

Se ubicaron los dos picos característicos de los reactivos en los espectros IR y se obtuvieron los valores de absorbancia de cada uno de ellos a diferentes tiempos.

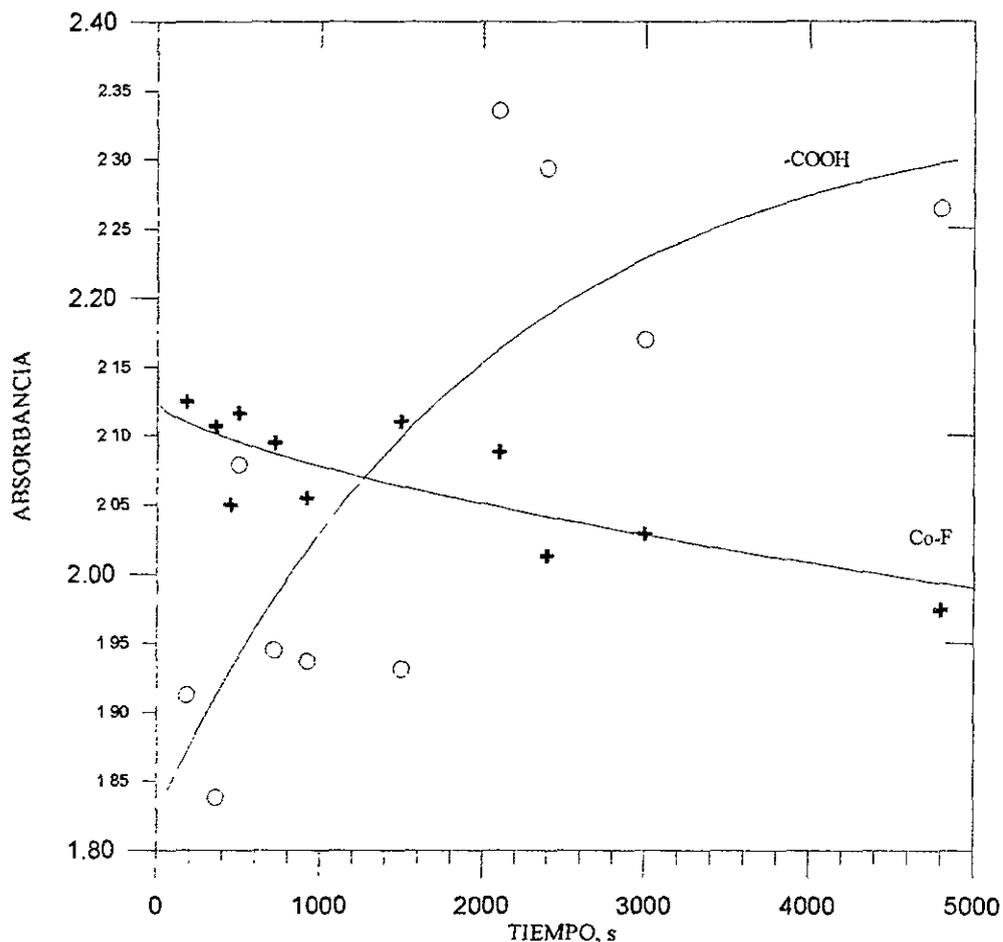
Los valores de la absorbancia al inicio de la reacción, A₀, para los grupos característicos se obtuvieron mediante la extrapolación al tiempo cero en la gráfica Absorbancia vs. tiempo. Los resultados de las lecturas se presentan en la Tabla 11.28:

TABLA 11.28. VALORES DE ABSORBANCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS REACTIVOS DE REACCION CON RELACION EN PESO = 1.00 (MOLAR = 1.6)

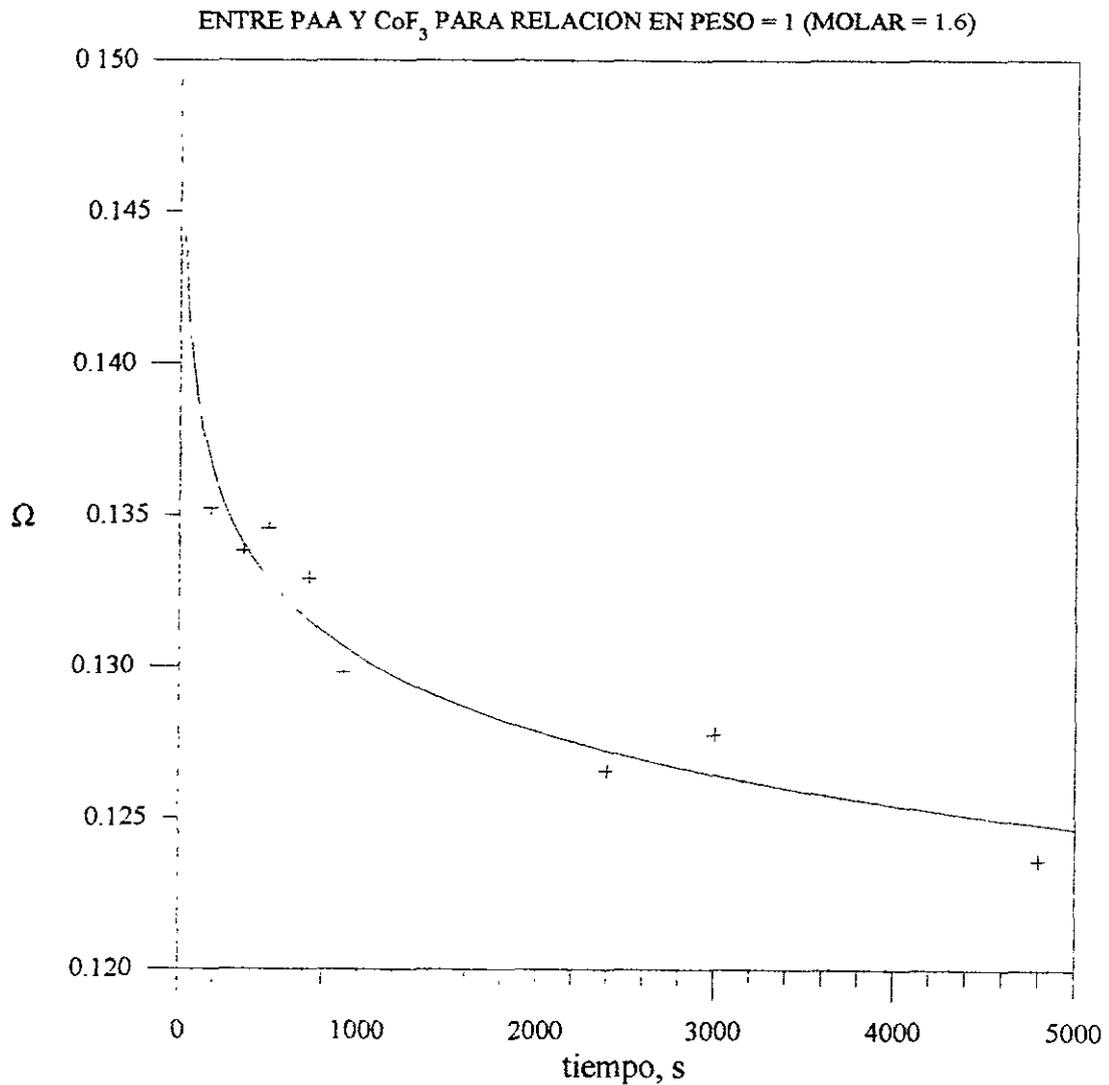
TIEMPO s	ABSOR BANCIA	
	-COOH	CoF3
0	2.3877	2.1239
180	1.8800	2.1250
360	1.7860	2.1069
450	1.7800	2.0500
500	-	2.1167
720	1.7400	2.0952
920	-	2.0550
1500	1.7900	2.1105
2100	-	2.0886
2400	1.7620	2.0129
3000	-	2.0286
4800	-	1.9742

La gráfica A vs. t, (Figura 11.29) muestra el comportamiento de la absorbancia de los reactivos conforme avanza la reacción. Se aprecia que la absorbancia del poli(ácido) y de la sal fluorada disminuyen. La cantidad de trifluoruro de cobalto es pequeña (1 parte en peso de PAA por 1.6 partes en peso de CoF₃; o bien, 1.6 mol de PAA por 1 mol de fluoruro de cobalto III.

FIGURA 11.29. GRAFICA ABSORBANCIA-TIEMPO DE REACTIVOS DE LA REACCION

PAA + CoF_3 CON RELACION EN PESO = 1 (RELACION MOLAR = 1.6)

Los valores de absorbancia x del $\text{Co}(\text{OH})_3$ a los diferentes tiempos y los valores de absorbancia al tiempo cero (b) se introdujeron a la ecuación (11.21) para calcular Ω . Hay que recordar que en la ecuación (11.21), los valores de x representan la absorbancia del $\text{Co}(\text{OH})_3$ a diferentes tiempos. Con los valores de Ω y sus respectivos valores de tiempo, se construyó la gráfica Ω vs. t que representa el comportamiento de la reacción de neutralización y cuyo resultado se muestra en la Figura 11.30:

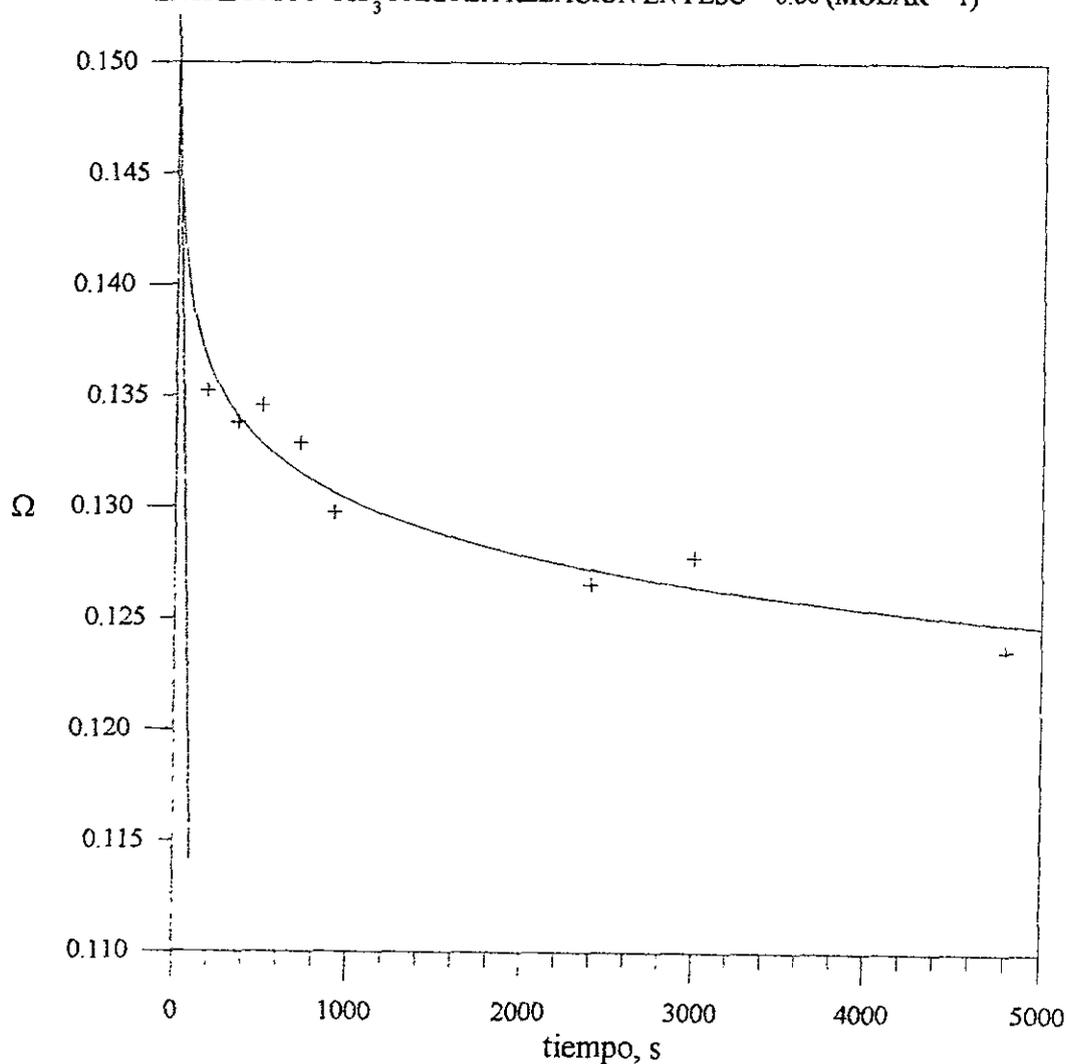
FIGURA 11.30. GRAFICA Ω -TIEMPO DE CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION

Conservando la misma metodología de cálculo que en las dos muestras anteriores se procede a emplear el método gráfico para cubrir el período de reacción deseado. En concordancia con lo anteriormente escrito, se obtiene la ecuación de Ω con respecto al tiempo entre 180 y 4800 s. El comportamiento de Ω , en este intervalo de tiempo, se ajusta al siguiente modelo matemático:

$$\Omega = 0.1576t^{-0.0274}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9544 y un error estándar de 0.0014.

FIGURA 11.31. COMPORTAMIENTO DE LA CINETICA DE NEUTRALIZACION DE LA REACCION

ENTRE PAA Y CoF_3 PARA LA RELACION EN PESO = 0.60 (MOLAR = 1)

La pendiente negativa de la ecuación $\Omega_{0 \rightarrow 100}$ representa la constante de rapidez de la reacción de neutralización cuando se mezclan 1 parte en peso de disolución acuosa de PAA con 1 parte en peso de trifluoruro de cobalto (CoF_3) o bien, 1.6 mol de disolución acuosa de PAA con 1 mol de trifluoruro de cobalto y cuyo valor es de 0.00038 s^{-1} .

La Tabla 11.29 presenta los valores de la pseudoconstante k' obtenidos a través de las pendientes, de las diferentes relaciones en peso de PAA/CoF₃ obtenidas a partir del modelo matemático:

$$\Omega = b + m t$$

TABLA 11.29. VALORES DE LA SEUDOCONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION DE NEUTRALIZACION ENTRE PAA Y CoF₃ @ T = 18°C.

RELACION EN PESO	RELACION MOLAR	k'
PAA /Co		1/s
2.5	4.0	0.000410
1.0	1.6	0.000380
0.6	1.0	0.000026

Las ecuaciones de desaparición del PAA con respecto al tiempo quedan expresadas como:

$$\frac{d[\text{PAA}]}{dt} = -0.000410[\text{Co}(\text{OH})_3] \quad \text{para una relación } \frac{[\text{PAA}]}{[\text{Co}^{+3}]} \text{ en peso} = 2.50; \text{ molar} = 4.0$$

$$\frac{d[\text{PAA}]}{dt} = -0.000380[\text{Co}(\text{OH})_3] \quad \text{para una relación } \frac{[\text{PAA}]}{[\text{Co}^{+3}]} \text{ en peso} = 1.0; \text{ molar} = 1.6$$

$$\frac{d[\text{PAA}]}{dt} = -0.000026[\text{Co}(\text{OH})_3] \quad \text{para una relación } \frac{[\text{PAA}]}{[\text{Co}^{+3}]} \text{ en peso} = 0.60; \text{ molar} = 1.0$$

Como se puede observar en la Tabla 11.29, los valores de las dos primeras pseudoconstantes de reacción están muy cercanas entre sí. Estos valores dicen que la reacción de neutralización entre la disolución de poli(ácido acrílico) y el trifluoruro de cobalto es una seudoreacción de primer orden. La relación molar 1:1 no presenta un comportamiento ni de segundo orden ni de seudoprimer orden. Hay que recordar que estos estudios son preliminares. Se puede asegurar que el cemento polielectrolítico puede ser "moldeado" durante los primeros 180 segundos.

e) COMPUESTOS DE COORDINACION

La espectroscopia por IR se ha usado para proponer la estructura molecular de los compuestos de carboxilato a través de correlacionar las frecuencias de estiramiento C-O, en su parte asimétrica y en la parte simétrica, del ion carboxilato.

El criterio de Nakamoto⁽³²⁾ considera la diferencia entre las frecuencias asimétrica y simétrica, $\Delta\nu$, del ion carboxilato de un polielectrolito con respecto a la diferencia de una sal iónica de sodio del mismo tipo de polielectrolito. La diferencia entre las frecuencias se obtiene aplicando la ecuación 11.22.

$$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s \quad (11.22)$$

Se tomó como referencia a las frecuencias asimétrica y simétrica del poli(acrilato) de sodio.⁽⁷⁾ Se leyeron las frecuencias asimétrica y simétricas de los compuestos de poli(acrilato) de cobalto usando los IR obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla 11.30:

TABLA 11.30 FRECUENCIAS ASIMETRICAS Y SIMETRICAS DE PAA-Co⁺³

BASE	SAL	FRECU ENCIA		DIFERENCIA
		ASIMETRICA	SIMETRICA	$\Delta\nu$
		1/cm		
	Na+1	1569	1408	161
Co3O4	COPA	1540	1400	140
	COPAA	-	1425	
	COPAB	1150	1400	150
	COPAC	1550	1420	130
CoF3	COPAD	-	-	-
	COPAE	1525	1420	105
	COPAF	1590	1460	130

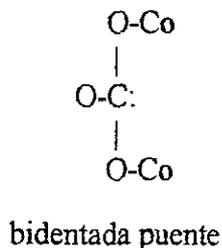
Existe un criterio para la selección de la posible estructura⁽⁸⁾ que se muestra en la Tabla 11.31, también se muestra el esquema de las tres estructuras propuestas.

TABLA 11.31. CRITERIO DE SELECCION DE LA ESTRUCTURA.

	ESTRUCTURA
$\Delta\nu > 200$	MONODENTADA
$105 < \Delta\nu < 200$	BIDENTADA PUENTE
$\Delta\nu < 105$	QUELATO



Al comparar los resultados de este trabajo con los valores reportados en la Tabla 11.30, se encuentra que la posible estructura para los compuestos obtenidos es la bidentada puente ya que todos las diferencias se encuentran entre 200 y 105 cm^{-1} :

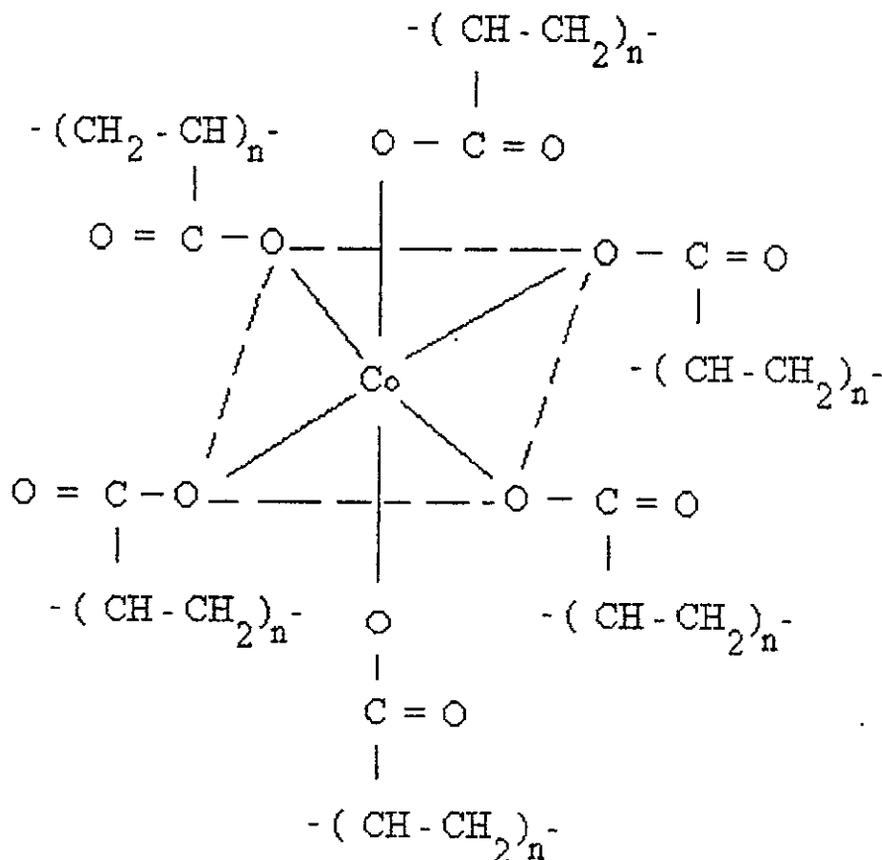


Con respecto al número de coordinación se espera que ambas estructuras (la formada con el óxido de cobalto III y la formada con el fluoruro de cobalto III) tengan un número coordinación de 6 como se establece en la Tabla 9.1. La Tabla 9.1 también establece que la estructura estereoquímica es del tipo octaédrica.

Se puede decir que para el caso de la reacción de neutralización con el óxido de cobalto III, también cabría la posibilidad de que las estructuras pirámide trigonal y la pirámide tetragonal se presenten. Estudios de cristalografía por Rayos X definirían exactamente las estructuras; sin

embargo hay que recordar que la cantidad presente de CoO es muy pequeña en la mezcla de óxidos por lo que lo más probable es que los estudios de cristalografía digan que únicamente esté presente la estructura octaédrica. La Figura 11.32 muestra el arreglo atómico del poli(acrilato de cobalto III).

FIGURA 11.32. ESTRUCTURA OCTAEDRICA DEL POLI(ACRILATO DE COBALTO III).



XII. CONCLUSIONES

El proyecto denominado "Compuestos Polielectrolitos a partir de Oxidos y Sales de Metales Trivalentes" tiene como principal objetivo comprobar la formación del poli(carboxilato) de un metal trivalente a partir de una reacción de neutralización del poli(ácido acrílico) en disolución acuosa con un óxido trivalente (óxido de cobalto III) o bien, una reacción producida por la formación de enlaces complejos de hidrógeno usando una solución acuosa de PAA y una sal trivalente (fluoruro de cobalto III).

El mayor reto que presentaba el proyecto de investigación era obtener por primera vez el poli(acrilato de cobalto III) a partir del óxido de cobalto III o del fluoruro de cobalto III.

Al final del tiempo transcurrido, puedo concluir que por primera vez se reporta la evidencia de que, tanto la reacción del óxido de cobalto III como la reacción del fluoruro de cobalto III, se llevaron a cabo ya que el compuesto polielectrolito se formó como lo indican los espectros de análisis de infrarrojo. Además ambos productos son resultado únicamente, de reacciones de neutralización.

Se hizo la caracterización termodinámica del poli(ácido acrílico) en tres diferentes disolventes y en diferentes condiciones de temperatura, usando la técnica de viscosimetría. Encontrándose que con los tres pares de parámetros en la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para los tres diferentes disolventes, se obtienen pesos moleculares viscosimétricos bastantes cercanos entre sí a pesar de que se trabajó con polielectrolitos donde las influencias iónicas afectan visiblemente el comportamiento del polímero. Los resultados de esta caracterización termodinámica, fueron presentados en el XIII Coloquio Anual de Termodinámica de septiembre de 1998.

Los estudios de la determinación de los parámetros moleculares nos dicen que las moléculas del poli(ácido) se encuentran más desenrolladas en disoluciones acuosas que en disoluciones orgánicas. Inclusive, en disoluciones acuosas más diluidas, el polímero se desenrolla aún más. Todo esto facilitó la interacción entre las cadenas poliméricas y el catión metálico. Lo cual se probó a través del estudio de las disoluciones. Estos resultados han sido aceptados para su publicación y aparecerán en *Intern. J. Polymeric Mater.* este año.

Por otra parte, presento suficiente evidencia a través de los espectros de infrarrojo, para concluir que las reacciones que se llevaron a cabo por primera vez con el óxido de cobalto III y con el fluoruro de cobalto III, son reacciones de neutralización y no participan los enlaces de hidrógeno para formar compuestos complejos. Una reacción de neutralización sucede entre una parte ácida y una parte básica. Para el óxido de cobalto III no existía duda alguna. La duda se suscitaba entre la reacción del fluoruro de cobalto III y el poli(ácido acrílico); duda que se desvaneció al momento en que el fluoruro se transformó en hidróxido por la presencia del agua del poli(ácido acrílico) para después llevarse a cabo la reacción de neutralización normal como se hace patente en los espectros de infrarrojo que presentan el pico de COO^{-1} señal inequívoca de la formación de una sal y no de la participación de un enlace de hidrógeno para formar un complejo.

Compuestos de coordinación se formaron por la participación de un metal (Co en el óxido o Co en el fluoruro) y del oxígeno presente en la parte ácida del polímero en disolución acuosa con lo que se cumple un precepto de la Química Inorgánica de Coordinación. Se presenta la primera evidencia sobre la formación del cemento de poliacrilato de cobalto III a partir del fluoruro de cobalto III; es una estructura bidentada puente que tiene un número de coordinación de 6 lo que lleva a que la estereoquímica sea representada por una estructura octaédrica que muestra al átomo de cobalto en el centro de la estructura con 6 ligandos en las aristas de la misma, representados por la parte ácida del poli(ácido acrílico). También se presenta evidencia de la formación del cemento de poliacrilato de cobalto III a partir de óxido de cobalto III; es una estructura bidentada puente

con un número de coordinación de 6 y su estereoquímica está representada por la estructura octaédrica.

Lo que es un hecho contundente es que la estructura monodentada no es posible en ninguno de los materiales obtenidos, ya que la diferencia de frecuencias en el cemento de poli(acrilato de cobalto III) es menor que la diferencia de frecuencias de la sal sódica del PAA.

Se siguió la cinética de reacción por medio de espectroscopia de infrarrojo para calcular los valores de las constantes de reacción de las neutralizaciones. Este es un estudio preliminar que no permite obtener datos concluyentes aún, acerca del comportamiento de las reacciones. Se propone una reacción de pseudosegundo orden para la reacción de neutralización del Co_3O_4 y de pseudoprimer orden para la reacción de neutralización del CoF_3 .

La reacción de neutralización de la disolución acuosa de PAA con el trifluoruro de cobalto, tiene desprendimiento de ácido fluorhídrico. La cantidad es bastante pequeña y se presenta durante los primeros segundos de la reacción (aproximadamente 10 segundos). Independientemente de la cantidad no deja de ser tóxico y corrosivo. La primera aplicación de este nuevo material se pretende que sea en la Odontología; este ácido en un momento dado, podría ser benéfico ya que podría formar fluoruros que son útiles para la estructura dental.

El estudio de estos dos nuevos materiales se ha iniciado y es necesario hacer mayor caracterización del nuevo compuesto polielectrolito para después encontrar las aplicaciones idóneas a él. Es necesario hacer estudios de Rayos X, NMR, ESR para determinar perfectamente la o las estructuras estereoquímicas sobre todo en el caso de la polisal formada a partir del óxido de cobalto III. Estudios de análisis térmico para detectar transiciones del polímero en la polisal, propiedades termofísicas de la polisal, la cantidad de reactivos que reaccionaron. Evaluar el comportamiento del peso molecular del polímero en las propiedades de la polisal. Precisar con mayor exactitud las constantes de reacción con otras técnicas de laboratorio y sobre todo variar las condiciones de reacción. Estudios de comportamiento mecánico y muchos otros estudios que deben hacerse a un material para encontrarle sus aplicaciones.

XIII. BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.W. Vanderhoff, Adv. Chem. Ser., N° 34, 1962: AMC: Washington, DC; 32.
- 2.- G. Swift, K.A. Hughes, "Polimerización en Solución", Enc. Polym. Sci. Eng., Vol 15, John Wiley and Sons, New York, 402(1985).
- 3.- A. Wilson, J. Nicholson, "Acid-Base Cements", Cap. 5, Cambridge University Press, Cambridge U.K., 1993.
- 4.- S. Crip, H.J. Prosser, A.D. Wilson, J. Mater. Sci., 11, 36(1976)
- 5.- M.A. Moharram, N. Abdel-Hakeem, H. Shaheen, R.M. Ibrahim, J. Mater. Sci., 21, 1681-1698, 1986
- 6.- S.M. Rabie, A. Sawaby, M.A. Moharram, A.M. Nassar, K.H. Tahon, J. Appl. Polym. Sci., 41, 445, 1990
- 7.- H. Hu, J. Saniger, V. Castaño, Material Letters, 14, 83(1992).
- 8.- J. M. Saniger, H. Hu, V. M. Castaño, J. García-Alejandre, Characterization Techniques for the Solid Solution Interface, 169-176
- 9.- W. Ho-Shing, J. Heay-Chain, H. Jiann-Wen, J. Appl. Polym. Sci., 63, 89-101, 1997
- 10.- V. Castaño, R. Rodriguez, "Polyelectrolite-based Hybrid Organic-Inorganic Materials", en prensa.
- 11.- R. Athey JR., "Emulsion Polymer Technology", Marcel Dekker, Inc. New York. 1991.
- 12.- J. Dimitratos, C. Georgakis, M. EL-Aasser, A. Klein, Chem. Eng. Sci. 46, N° 12, 3203(1991).
- 13.- J. Puig, "Polimerización en Microemulsión", Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Polymeric Materials Encyclopedia. J. Salamone Editor. CRC Press., 4333(1996).

-
- 14.- D. J. Hunkeler, *Adv. Polym. Sci.*, 112, 115(1994).
 - 15.- J.N. Israelachvili, *Physics of Amphiphiles*, V. DiGiorgio, Ed. 1985.
 - 16.- D. Hunkeler, J. Hernández-Barajas, "Polimerización en Emulsión Fase Inversa", Department of Chemical Engineering Vanderbilt University. *Polymeric Materials Encyclopedia*. J. Salamone Editor. CRC Press. 3322(1996).
 - 17.- I. Katime, "Química Física Macromolecular", Cap. 9, Ediciones del Castillo, S.A., Bilbao, 1994.
 - 18.- J. Bellido, "Macromoléculas", Dir. Gral. de Publicaciones, UNAM, México, 1981.
 - 19.- H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper's Chemistry Series, Harper & Row Publishers, New York, 1971
 - 20.- P. Budd, "Polyelectrolytes, Comprehensive Polymer Science", Vol. 1, Cap. 11, G. Allen and J. Bevington Editors, Pergamon Press. Inc., New York, 1989.
 - 21.- Flory P.J. and Fox T.G., Jr., 1951, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1904.
 - 22.- Stockmayer W.H., Fixman M., 1963, *J. Polymer Sci.*, C1, 137.
 - 23.- Inagaki H., Suzuki H., Kurata M., 1966, *J. Polymer Sci.*, C15, 409.
 - 24.- Berry G.C., 1966, *J. Chem. Phys.*, 44, 4550.
 - 25.- Krigbaum W.R., 1955, *J. Polymer Sci.*, 18, 315.
 - 26.- Berry G.C, 1967, *J. Chem. Phys.*, 46, 1338.
 - 27.- H. Elias, "Macromolecules: structure and properties", Cap. 6, Plenum Press, New York, 1977.
 - 28.- P. Schulz, A. Leslie, E. Rubio, "Espectroscopia Infrarroja", Universidad de Guadalajara, México, 1993.
 - 29.- K. W. Whitten, K. D. Gailey, "Química General", Interamericana, México, Cap. 14, 1985.
 - 30.- W. Jolly, "Synthetic Inorganic Chemistry", Cap. 4, Prentice-Hall. Inc, New Jersey, 1967.

-
- 31.- D. Martin, B. Martin, "Coordination Compounds", McGraw Hill Book Company, New York, 1964.
 - 32.- K. Nakamoto, "IR and RS of Inorganic and Coordination Compounds", Cap. 4, John Wiley & Sons, New York, 1986.
 - 33.- H. Hu, tesis doctoral, Facultad de Ciencias. UNAM, 32-51, 1992.
 - 34.- S. Crisp, B.E. Kent, B.G. Lewis, A.J. Ferner, A.D. Wilson, J. Dent. Res., 59, (6), 1055-1063, 1980.
 - 35.- A.V.R. Warriar, K. Krishnan, Spectrochim. Acta, 27, 1243, 1971.
 - 36.- C. Schildknecht, "Polymer Process", Ed. Interscience Publishers, Inc. Vol. X. 1956.
 - 37.- ASTM-D446-89: Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers, Philadelphia, 1993.
 - 38.- ASTM-D2857-87: Standard Practice for Diluted Solution Viscosity of Polymers, Philadelphia, 1993.
 - 39.- H. Okamoto, H. Nakajima, Y. Wada, J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 12, 1035-1052, 1974.
 - 40.- J. Brandrup, E. Immergut Editors, "Polymer Handbook", Sección IV-1, J. Wiley & Sons, New York, 1975.
 - 41.- The Merck Index. "An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biological", Merck & Co., Inc. New Jersey, 1989.
 - 42.- R. Nyquist, R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York, 1971.
 - 43.- J. D. Lee, "Concise Inorganic Chemistry", Chapman & Hall, 783-799, New York, 1991.
 - 44.- B. Moody, "Comparative Inorganic Chemistry", 403-444, E. Arnold Division of Holder & Stoughton, Londres, 1991.

-
- 45.- G. Castellan, "Physical Chemistry", Cap. 31, Addison-wesley Pub. Company, Massachusetts, 1971.
- 46.- A. Takahashi, M. Nagasawa, J. Amer. Chem. Soc., 86, 543, 1964.
- 47.- J. A. Plambeck, "Complexation and Coordination of Transition Metals Course" Univ. Alberta, <http://www.chem.ualberta.ca>.
- 48.- Purdue <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/cchem/>
- 49.- R. J. Lancashire, "An Introductory Course of Coordination Chemistry" The Department of Chemistry, University of the West Indies, Kingston, Jamaica, Febrero 2000.
- 50.- I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, J. Phys. Chem., 74, 710, 1970.
- 51.- W.J. MacKnight and T.R. Earnest, J. Macromol. Sci. Polym. Technol. Rev. 16, 41, (1981)
- 52.- R. Longworth, "Developments in Ionic Polymers I", Applied Science Publishers Ltd., 1983
- 53.- W.J. MacKnight and R. Lundberg, Rubber Chem. Technol. 57(3), 652(1984)
- 54.- B.W. Delf and W.J. MacKnight, Macromolecules 2, 309 (1969)
- 55.- R.W. Rees and D.J. Vaughan, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 6, 287(1965)
- 56.- E.J. Roche, R.S. Stein and W.J. MacKnight, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 18, 1035, (1980)
- 57.- T.R. Earnest, Jr., J.S. Higgins and W.J. MacKnight, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 21(1), 179(1980)
- 58.- M. Pineri, R. Duplessix and F. Jolino, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 6(12), 249(1965)
- 59.- M. Pineri, R. Duplessix, S. Gauthier and A. Eisenberg, Advances in Chemistry Series N° 187, 1980
- 60.- P.J. Phillips, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 10, 443(1972)

-
- 61.- E.L. Thomas, Bull. Am. Phys. Soc. 25, 350(1980)
- 62.- S. Sander, W. Karo, "Polymer Synthesis", Vol. II, Cap. 9, Academic Press, Inc.,1977.
- 63.- A. Neppel, I.S. Butler and A. Eisenberg, J. Polym. Sci. Polym.Phys. 17, 2145, (1979)
- 64.- A. Neppel, I.S. Butler N. Brockman and A. Eisenberg, J. Macromol. Sci. B19, 61, (1981)
- 65.- W.J. Macknight, W.P. Taggart and S. Stein, J. Polym. Symp. 45, 113(1974)
- 66.- C.L. Marx, D.F. Cualfield and S.L. Cooper, Macromolecules 6, 344(1973)
- 67.- P. Molyneux, "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behaviour", Vol. I, CRC Press, 1985.
- 68.- G. Demitrus, C. Russ, J. Salmon, J. Weber, G. Weiss, "Química Inorgánica", Cap. 9, 14, Ed. Prentice-Hall Internacional, Madrid, 1973.
- 69.- J. Kleinberg, W. Argersinger, E. Griswold, "Química Inorgánica", Cap. 6, 22., Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1963.
- 70.- D.A. Buckingham, "Structure and Stereochemistry of Coordination Compounds", Inorganic Biochemistry, Cap. 1, Vol. I, G.L. Eichhorn Editor, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973.
- 71.- G. Hasting, P. Ducheyne, "Macromolecular Biomaterials", CRC Press, Inc., Cap 2, B. Raton, 1984.
- 72.- F. Askari, S. Nafisi, H. Omidian, S.A. Hashemi, J. Appl. Sci., 50, 1851-1855(1993)
- 73.- D. Lien-Vien, N. Colthup, W. Fateley, J. Grasselli, "Handbook of IR and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Cap. 1, 9, Academic Press, Inc., New York, 1991.
- 74.- F. Basolo, R. C. Johnson, "Coordination Chemistry", Whitstable Litho. Ltd., 1986
- 75.- M. Nicho, J. Saniger, M. Ponce, A. Huanosta, V. Castaño, J. Appl. Polim. Sci., 66:861(1977).

-
- 76.- A. Rangaraj, V. Van Gani, A. Rakshit, J. Appl. Polim. Sci., 66:405(1977).
- 77.- M. Doi, "Introduction to Polymer Physics", Oxford University, New York, 1995.
- 78.- H. Staudinger, W. Hener., Ber., 63, 222 (1930).
- 79.- M.I. Huggins, D.J. Mead, R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
- 80.- P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Itaca, 1978.
- 81.- E. O. Kraemer, Ind. Eng. Chem., 30, 1200 (1938).
- 82.- S.F. Sun, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons, p. 137, New York, 1994.
- 83.- E. Lluís, "Algebra Superior", Editorial Trillas, México, 1981.