



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN LA CIENCIA DE
LOS POLÍMEROS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

BENJAMÍN AGUILAR GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: FRANCISCO LÓPEZ-SERRANO RAMOS

1er. SUPLENTE: Profesor: AIDA GUTIERRES ALEJANDRE

2° SUPLENTE: Profesor: TATIANA EUGENIEVA KLIMOVA BERESTNEVA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTOS D Y E, LABORATORIO D 324

ASESOR DEL TEMA:

Francisco López-Serrano Ramos

SUSTENTANTE:

Benjamín Aguilar González

Índice

Nomenclatura.	1
Resumen.	4
Introducción.	5
Objetivo.	7
Justificación.	7
Capítulo 1. Vibraciones moleculares.	8
1.1 Radiación electromagnética.	8
1.2 Grados de libertad internos.	10
1.3 Modelo clásico del oscilador armónico.	12
1.4 Modelo cuántico del oscilador armónico.	14
1.5 Simetría de vibraciones moleculares.	18
Capítulo 2. Espectroscopia Raman.	23
2.1 Dispersión y absorción de la luz.	23
2.2 Teoría clásica de la dispersión Raman.	24
2.3 Instrumentación.	28
2.3.1 Instrumentación del espectrómetro Raman dispersivo.	29
2.3.2 Instrumentación del espectrómetro Raman de transformada de Fourier.	31
Capítulo 3. Algunas aplicaciones de la espectroscopia Raman en polímeros.	33
3.1 Identificación de polímeros.	33
3.2 Cristalinidad de polímeros.	35
3.3 Composición de copolímeros.	39
3.4 Seguimiento de reacciones de polimerización.	40
Capítulo 4. Desarrollo experimental.	43
4.1 Materiales.	43
4.2 Seguimiento de la polimerización de acrilamida en solución.	44
4.3 Composición de copolímeros.	46
Capítulo 5. Resultados y análisis.	47
5.1 Ecuaciones de cambio.	47
5.1.1 Caso isotérmico	47
5.1.2 Caso cuasi-adiabático.	48
5.2 Seguimiento de la reacción de polimerización de acrilamida en solución mediante espectroscopia Raman.	49
5.3 Composición de copolímeros de MMA-S, BuA-S y MMA-BuA.	53
5.4 Base de datos. Espectros de monómeros, polímeros e iniciadores.	58
Conclusiones.	73
Trabajo futuro.	75
Referencias.	76
Apéndice I. Dificultades en el seguimiento de la polimerización de acrilamida en solución.	80

Nomenclatura

A	Área de transferencia de calor (m^2)
AN	Acrilonitrilo
APS	Persulfato de amonio
$A_p \left(\frac{A_d}{A_t}\right)^{1/2}$	Prefactor de Arrhenius global ($\text{L}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1}$)
α	Polarizabilidad ($\text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}$)
α_0	Polarizabilidad en el estado de geometría de equilibrio ($\text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}$)
BuA	Monómero de acrilato de butilo
CCD	Dispositivo de acoplamiento de carga
C_p	Capacidad calorífica específica ($\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
C_n	Eje de simetría
c	Velocidad de la luz ($3\times 10^8 \text{ m/s}$)
ΔH	Entalpia de reacción de la polimerización de acrilamida (kJ mol^{-1})
E	Campo eléctrico de la radiación que incide en la molécula (N/C)
E	Elemento identidad
E_p	Energía del fotón (J)
E_{rot}	Energía rotacional (J)
E_{vib}	Energía vibracional (J)
E_{tran}	Energía de translación (J)
E_{el}	Energía electrónica (J)
E_i	Energía del estado vibracional i (J)
E_0	Campo eléctrico que incide en la molécula (N/C)
E_R	Energía de activación global (kJ mol^{-1})
f	Eficiencia del iniciador
h	Constante de Planck ($6.6260 \times 10^{-34} \text{ J s}$)
IR	Espectroscopia infrarroja
I	Intensidad de la dispersión Raman
i	Centro de inversión
K	Constante de fuerza (N/m)

k_d	Constante de descomposición (s^{-1})
k_p	Constante de propagación ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_t	Constante de terminación ($L mol^{-1} s^{-1}$)
l	Potencia del laser (mW)
λ	Longitud de onda (nm)
MMA	Monómero de metacrilato de metilo
μ	Masa reducida (kg^{-1})
n	Índice de refracción
N	Número de átomos en una molécula
P	Momento dipolar inducido (C/m)
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PEEK	Poliéter éter cetona
PES	Poliéter sulfona
PET	Polietilen tereftalato
PLSR	Regresión parcial por mínimos cuadrados
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloruro de vinilo
Q_i	Modo normal de vibración
R_i	Rapidez de iniciación, producción de radicales primarios ($mol L^{-1} s^{-1}$)
R_p	Rapidez de polimerización global ($mol L^{-1} s^{-1}$)
R_t	Cociente de la intensidad de las bandas $1287/1671 cm^{-1}$ al tiempo t
\bar{R}_{tf}	Cociente de la intensidad de las bandas $1287/1671 cm^{-1}$ al termino de la polimerización
\bar{R}_{t0}	Promedio del cociente de las bandas $1287/1671 cm^{-1}$ antes de agregar el iniciador
ρ	Densidad de la solución de acrilamida ($kg L^{-1}$)
S	Monómero de estireno
S_n	Eje impropio

T	Temperatura (K)
T _a	Temperatura ambiente (K)
σ_h	Plano de simetría perpendicular al eje principal de la molécula
σ_v	Plano de simetría paralelo al eje principal de la molécula
U	Coefficiente de transferencia de calor ($\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
V	Volumen (m^3)
VAc	Acetato de vinilo
ν	Frecuencia (s^{-1})
$\bar{\nu}$	Número de onda (cm^{-1})
ν_i	Número cuántico vibracional
ν_j	Frecuencia armónica característica del j-ésimo modo normal (s^{-1})
ν_0	Frecuencia de la luz que incide en la molécula (s^{-1})
X_{Raman}	Conversión al tiempo t determinada con Raman
X_f	Conversión final determinada por gravimetría

Resumen

En el presente trabajo se presentan tres aplicaciones de la espectroscopia Raman en polímeros: la primera aplicación es el seguimiento de la conversión de la reacción de polimerización de acrilamida en solución acuosa vía radicales libres, tanto en condiciones isotérmicas como cuasi-adiabáticas. La evolución de la reacción se realiza siguiendo el decremento de la intensidad de la banda en 1287 cm^{-1} , perteneciente a la deformación en el plano del enlace vinílico C–H de la molécula de acrilamida [Jallapuram et al., 2008]. En sistemas isotérmicos, en un intervalo de $50\text{-}65^\circ\text{C}$, se obtuvo la constante cinética global, incluyendo el prefactor de Arrhenius global y la energía de activación global de la polimerización. Los valores se comparan con los reportados en la literatura. En condiciones cuasi-adiabáticas, se midió el coeficiente de transferencia de calor y únicamente se ajustó la energía de activación global dado que en este caso la iniciación fue redox, con esto se estimó la curva del incremento de temperatura durante la reacción. La predicción se compara con datos experimentales. Enseguida, la segunda aplicación trata sobre la construcción de curvas de calibración para determina la composición de copolímeros de acrilato de butilo (BuA)–estireno (S), acrilato de butilo–metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de metilo–estireno. Las curvas demuestran que las intensidades de las bandas son directamente proporcionales a la concentración del monómero en la carga del copolímero. Por último, la tercera aplicación es la identificación de algunos polímeros, monómeros e iniciadores localizando y comparando sus bandas mediante espectros de referencia presentes en la literatura con el fin de crear una base de datos.

Introducción

Las espectroscopias Raman e infrarrojo (IR) brindan información cualitativa y cuantitativa, de los detalles estructurales de diversos materiales poliméricos, gracias a la sensibilidad de éstas a cambios de las vibraciones moleculares en la polarizabilidad y en el momento dipolar, respectivamente. La espectroscopia Raman es especialmente valiosa para la caracterización de polímeros mediante sus grupos no polares, mientras que la espectroscopia IR proporciona una mejor información para la identificación de grupos polares. Algunas vibraciones que son activas en Raman pueden ser inactivas en IR, y viceversa. La naturaleza complementaria del análisis con Raman e IR es de particular importancia para la caracterización de estructuras macromoleculares (Xue, 1997).

La espectroscopia Raman tiene ventajas notables sobre IR para el estudio de los polímeros (Xue, 1997; Koenig, 1992), estas son: (i) se pueden examinar muestras de cualquier forma y tamaño, (ii) no se requiere una extensa preparación de muestras, (iii) se pueden analizar soluciones acuosas, gracias a que el agua tiene una dispersión Raman débil que no interfiere con el espectro de la sustancia y (iv) puede utilizarse fibra óptica para el muestreo remoto.

Aunque la técnica de espectroscopia Raman fue descubierta muchas décadas atrás, ésta comenzó a usarse con mayor frecuencia a finales de los años 80 y en la década de los 90. Esto, en parte, se debió a la introducción del dispositivo de acoplamiento de carga (CCD), al diseño de filtros eficientes para suprimir la luz Rayleigh dispersada, la disponibilidad de láseres compactos, el avance del muestreo óptico, el desarrollo de dispositivos tales como sondas que utilizan fibra

óptica y desde luego la disponibilidad de procesadores más potentes (Fonseca et al., 2009).

La espectroscopia Raman es una poderosa herramienta que permite obtener información importante sobre la cristalinidad de los polímeros, su orientación, morfología y conformación. En el campo de la ingeniería de reacciones de polimerización, el interés por esta espectroscopia está creciendo a causa de su naturaleza no invasiva y no destructiva, así como por su capacidad para detectar reacciones en medios acuosos en tiempo real (Fonseca et al., 2009; Koenig, 1992; Hergeth, 1998). Una de las reacciones más sencillas a seguir es la desaparición del doble enlace C=C, cuya banda tiene una intensidad muy fuerte en los monómeros vinílicos (ej. acrilatos, acetato de vinilo, estireno, etc.).

La presente tesis está organizada de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se presentan los principios básicos de la teoría de las vibraciones moleculares, que es de utilidad para obtener mayor información y tener un mayor entendimiento cuando se analiza un espectro. A continuación, el Capítulo 2 contiene la teoría del efecto Raman y la instrumentación empleada en los espectrómetros Raman dispersivos y de transformada de Fourier. En seguida, el Capítulo 3, como ilustración de la utilidad de la espectroscopia Raman, se describe algunas aplicaciones de ésta técnica en polímeros teniendo como referencia trabajos en donde se ha aplicado esta técnica, para obtener información diversa sobre los polímeros. El desarrollo experimental se describe en el Capítulo 4 y en el Capítulo 5 se exponen los resultados y el análisis de los resultados. Finalmente se muestran las conclusiones del presente trabajo y se hace una propuesta de un posible trabajo futuro

Objetivo

Mostrar algunas de las aplicaciones de la espectroscopia Raman en polímeros, con el fin de implementar esta técnica en el laboratorio de reactores de polimerización de la Facultad de Química de la UNAM. Para lo cual se han planteado las siguientes actividades:

- a) Seguimiento en línea de la reacción de polimerización de acrilamida en solución acuosa a condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas.
- b) Determinación de la composición de copolímeros de acrilato de butilo (BuA)–estireno (S), acrilato de butilo (BuA)–metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de metilo–estireno (S).
- c) Por último, la identificación de polímeros, monómeros e iniciadores localizando y comparando sus bandas mediante espectros de referencia presentes en la literatura, además de crear una base de datos.

Justificación

En los espectros Raman, las intensidades de las bandas son directamente proporcionales a la concentración, por lo que pueden efectuarse estudios cuantitativos como el seguimiento en línea (siguiendo el decremento en la intensidad de la banda debida al doble enlace C=C en los monómeros vinílicos) de homopolimerizaciones y copolimerizaciones, la composición de copolímeros y mezclas de polímeros. Además, los espectros Raman pueden utilizarse para identificar las moléculas de los polímeros y los grupos funcionales no polares de éstos.

Capítulo 1. Vibraciones moleculares.

1.1 Radiación electromagnética.

Toda la luz está clasificada como radiación electromagnética, que consiste de campos eléctricos y magnéticos alternados, se describe clásicamente por ondas sinusoidales continuas con movimiento de los campos magnético y eléctrico. Es común, en las espectroscopias IR y Raman, considerar únicamente el campo eléctrico y no tomar en cuenta el campo magnético.

Los parámetros importantes son: la longitud de onda (λ), la frecuencia (ν) y el número de onda ($\bar{\nu}$, número de ondas por unidad de longitud). Éstas se relacionan entre ellas mediante la siguiente expresión (Larkin, 2011):

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.1.1)$$

donde c es la velocidad de la luz y n el índice de refracción del medio a través del cual pasa la luz. En la teoría cuántica, la radiación es emitida desde una fuente de radiación en unidades discretas llamadas fotones donde la frecuencia del fotón, ν , y la energía del fotón, E_p , están relacionadas por (Larkin, 2011):

$$E_p = h\nu \quad (1.1.2)$$

donde h es la constante de Planck. Los fotones con una energía específica pueden ser absorbidos (o emitidos) por una molécula provocando que haya transferencia de energía. En consecuencia, la energía de una molécula se incrementará desde su estado basal a un estado excitado específico como se muestra en la Figura 1.

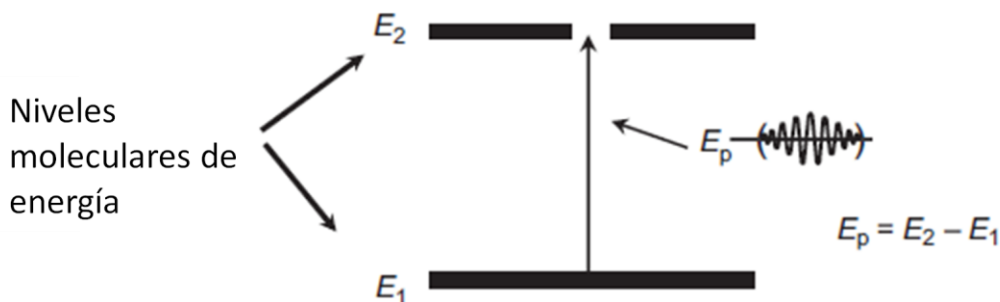


Figura 1. Absorción de radiación electromagnética (Larkin, 2011).

El cambio de energía de una molécula debido a cambios en su energía rotacional, E_{rot} , vibracional, E_{vib} , translación, E_{tran} , o electrónica, E_{el} , comúnmente es representada mediante:

$$\Delta E = E_p = h\nu = hc\bar{\nu}. \quad (1.1.3)$$

Al absorberse un fotón en una molécula la energía de ésta se incrementa y ΔE es positivo. Suponiendo que las energías de rotación, vibración, electrónica y translación de una molécula son aditivas la energía total de una molécula es la suma de éstas:

$$E_T = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} + E_{tran}. \quad (1.1.4)$$

Estamos considerando fotones de energía tal que solo producen cambios en la energía vibracional, E_{vib} , y mediciones en fase condensada. Radiaciones mayores ocasionarían transiciones electrónicas, E_{el} . Por otra parte, radiaciones menores producirían transiciones rotacionales, E_{rot} . En el estado gaseoso, sin embargo, las mediciones en espectroscopia infrarroja y Raman incluirían las transiciones rotacionales y vibracionales.

1.2 Grados de libertad internos.

Los grados de libertad internos para una molécula define a N como el número de átomos en una molécula y asigna a cada átomo con tres grados de libertad de movimiento en las direcciones X , Y , y Z . Existen tres grados de libertad que describen los movimientos de translación de la molécula en el espacio, mientras que otros tres describen los movimientos de rotación excepto para moléculas lineales donde únicamente dos tipos de rotación son posibles. Los $3N-6$ grados de libertad restantes (para una molécula no lineal) son movimientos que cambian la distancia entre átomos o el ángulo entre los enlaces.

El movimiento molecular, que resulta de las vibraciones características de las moléculas, está descrito mediante los grados vibracionales de libertad internos, de los cuales existen $3N-6$ para una molécula no lineal y $3N-5$ para una molécula lineal (Larkin, 2011; Smith y Dent, 2005; McCreery, 2000). La Figura 2 muestra las vibraciones fundamentales o modos normales de vibración para las moléculas del agua (no lineal) y del dióxido de carbono (lineal).

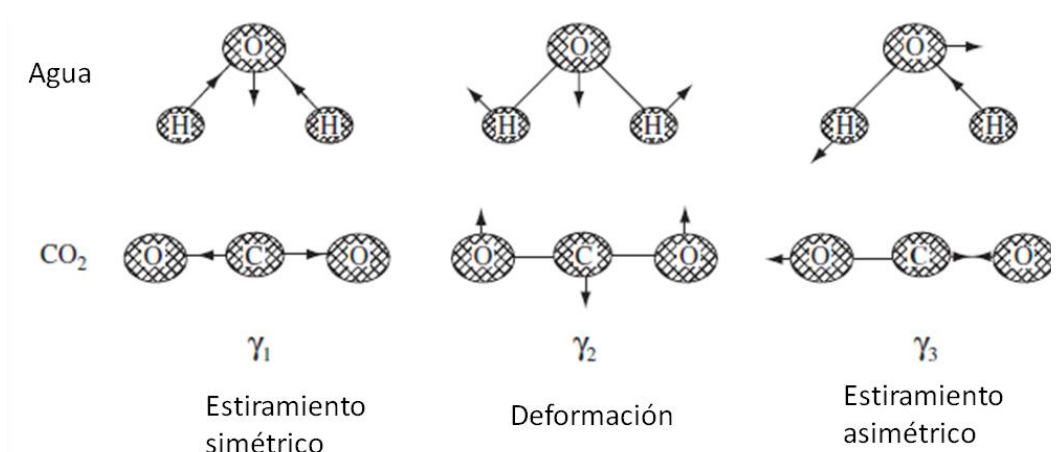


Figura 2. Movimientos moleculares con cambios en la distancia entre átomos para el agua y CO_2 (Smith y Dent, 2005).

La molécula del agua (H_2O) es un ejemplo sencillo de una molécula no lineal la cual tiene $3(3) - 6 = 3$ grados de libertad. Las tres vibraciones que posee son: tensión (o estiramiento) en el plano, tensión fuera del plano y vibraciones de deformación (Figura 2). Ejemplos sencillos de moléculas lineales con $3N-5$ grados de libertad son: H_2 , N_2 , y O_2 los cuales tienen $3(2) - 5 = 1$ grados de libertad, su única vibración es una vibración de tensión simétrica. Para una molécula lineal más compleja como el CO_2 los grados de libertad y, por consiguiente, el número de vibraciones que posee son $3(3) - 5 = 4$. Las cuatro vibraciones incluyen tensión simétrica y tensión asimétrica y dos vibraciones de deformación mutuamente perpendiculares, como se muestran en la Figura 2. Mediante los grados de libertad podemos hallar el número de vibraciones que ocurren en una molécula; sin embargo, no todas las vibraciones son activas en la espectroscopia Raman o IR y pueden sobreponerse unas con otras.

Cuando una molécula se encuentra vibrando, el desplazamiento en el espacio de los átomos de la molécula ocurre con la misma frecuencia y cada uno de ellos pasa a través de su posición de equilibrio en el mismo instante. El centro de masa permanece inalterado y la molécula no rota (Figura 3). De esta forma, en el caso de un oscilador armónico, el desplazamiento en coordenadas cartesianas graficado en función del tiempo es una onda sinusoidal.

Las amplitudes de vibración relativas pueden diferir en magnitud o en dirección. La Figura 3 muestra los modos normales de vibración para una molécula diatómica sencilla tal como la del ácido clorhídrico HCl y para una más compleja donde se muestran los estiramientos simétricos de los enlaces C-H en la molécula de benceno.

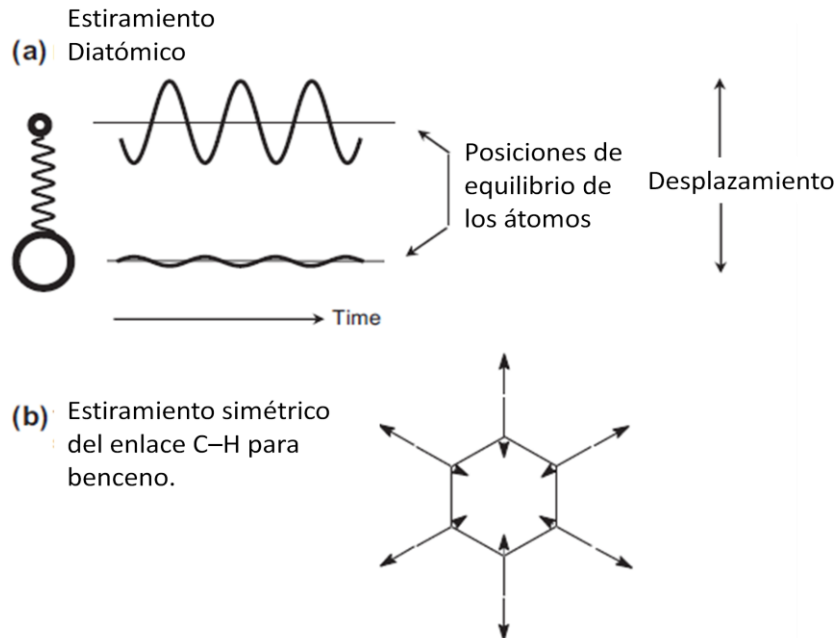


Figura 3. Modos de vibración de una molécula diatómica simple tal como HCl (a) y una más compleja tal como el estiramiento simétrico del C–H en el benceno (b) (Larkin, 2011).

1.3 Modelo clásico del oscilador armónico.

Es útil aplicar el modelo del oscilador armónico, el cual se deriva de la mecánica clásica, para comprender mejor las vibraciones responsables de las bandas características, observadas en los espectros de IR y Raman. La Figura 4 representa este modelo para una molécula diatómica con masas m_1 y m_2 conectadas por una cuerda sin masa, la molécula mantiene su centro de masa estacionario. El desplazamiento de cada una de las masas desde el equilibrio en dirección del eje de la cuerda es X_1 y X_2 y varía periódicamente en forma de la función *seno* (o *coseno*). Como se puede observar en la Figura 4, las masas oscilan con la misma frecuencia aunque con diferentes amplitudes, en adición, ambas masas pasan a través de sus posiciones de equilibrio simultáneamente y las amplitudes son inversamente proporcionales a la masa de los átomos.

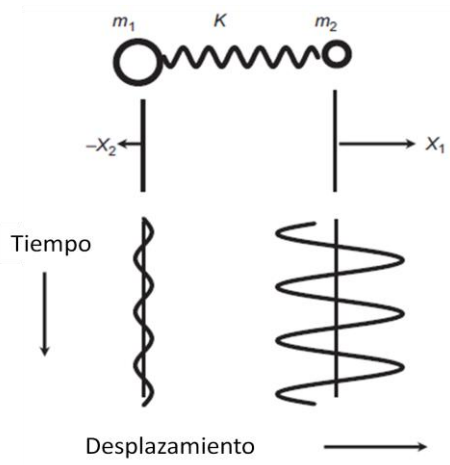


Figura 4. Movimiento de una molécula diatómica sencilla (Larkin, 2011).

La frecuencia vibracional desde el punto de vista clásico para una molécula diatómica es (Larkin, 2011):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (1.3.1)$$

donde K (dinas/cm) es la constante de fuerza y m_1 , m_2 son las masas de los átomos (en gramos) y ν (ciclos por segundo). También suele expresarse la ecuación en términos de la masa reducida, μ , donde

$$\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (1.3.2)$$

Es más común manejar el número de onda, $\bar{\nu}$, que la frecuencia, ν , en la espectroscopia vibracional:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (1.3.3)$$

donde $\bar{\nu}$ (ondas por centímetro) y c es la velocidad de la luz (cm/s). Esta expresión muestra que la frecuencia que se observa en un oscilador diatómico es función de la constante de fuerza K (dinas/cm), que a su vez es una función de la energía de

enlace que une a los átomos y de los pesos atómicos de los dos átomos involucrados en la vibración.

Para moléculas grandes la naturaleza de la vibración puede ser bastante compleja y para una mayor precisión en las mediciones, la suposición del oscilador armónico para moléculas diatómicas no es apropiada. Las regiones de número de onda para varios grupos de osciladores armónicos se muestran en la Tabla 1, donde Z es un átomo tal como: carbón, oxígeno, nitrógeno, azufre o fosforo.

Tabla 1. Regiones de número de onda generales para varios grupos de osciladores diatómicos simples, Z= C, O, N, S, P. (Larkin, 2011).

Oscilador Diatómico	Región (cm ⁻¹)
Z-H	4000-2000
C=O, C=N, C=C	1950-1550
C-O, C-N, C-C	1300-800
C-Cl	830-560

Como se puede ver en la Tabla 1, entre más ligeros sean los átomos sus frecuencias de vibración serán mayores. Por consiguiente, las vibraciones C–H se encuentran abajo y arriba de 3000 cm⁻¹ y las vibraciones C–I debajo de 500 cm⁻¹. La constante de fuerza es una medida de la energía del enlace. Entre mayor sea la energía de enlace mayor será la frecuencia de vibración.

1.4 Modelo cuántico del oscilador armónico.

La energía potencial (PE) para el oscilador armónico desde el punto de vista clásico está dado por:

$$PE = \frac{1}{2}KX^2 \quad (1.4.1)$$

La gráfica de energía potencial en función de la distancia entre las masas, X , para un sistema diatómico tiene la forma de una parábola simétrica con respecto a la distancia de equilibrio internuclear, X_e , que representa la energía mínima del sistema y K es la constante de fuerza.

La teoría de la mecánica cuántica dice que las moléculas solamente pueden existir en estados de energía cuantizados. De esta manera, la energía vibracional no es una variable continua, sino que posee valores discretos dados. Bajo ciertas condiciones una molécula puede ir desde un estado de energía a otro ($\Delta\nu = \pm 1$). La Figura 5 muestra los niveles vibracionales en un diagrama de energía potencial para el oscilador armónico cuántico. Estos estados son equidistantes y tienen niveles energéticos E dados por:

$$E_i = \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \nu_i = 0, 1, 2 \dots \quad (1.4.2)$$

donde ν es la frecuencia de vibración clásica del oscilador y ν_i es el número cuántico vibracional, el cuál únicamente puede tomar valores discretos. En el modelo del oscilador armónico ν_i sólo puede cambiar en $\Delta\nu = \pm 1$. El primer nivel ($\nu_i = 0$), al cual se le conoce como energía del punto cero, la molécula se encuentra en su estado fundamental o de equilibrio y es la energía más baja que un sistema físico-mecánico cuántico pueda poseer y es igual a $E = \frac{1}{2} h\nu$.

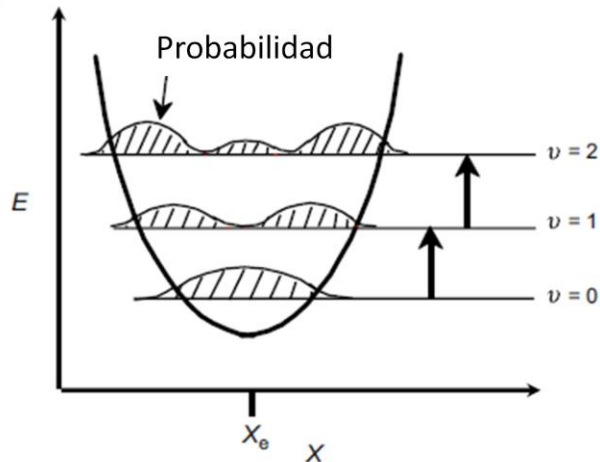


Figura 5. Energía potencial versus distancia intermolecular para un oscilador armónico diatómico (Larkin, 2011).

La Figura 5 también muestra las funciones de probabilidad para la distancia internuclear, X , dentro de cada nivel de energía. Esto se puede representar como la probabilidad de encontrar una partícula en una posición ya que, en mecánica cuántica, no se puede saber con certeza la posición de la masa durante la vibración (principio de incertidumbre de Heisenberg).

Una aproximación más real se consigue con el modelo del oscilador inarmónico diatómico (Larkin, 2011), Figura 6, que resulta si el cambio en el momento dipolar no es linealmente proporcional a la coordenada del desplazamiento nuclear.

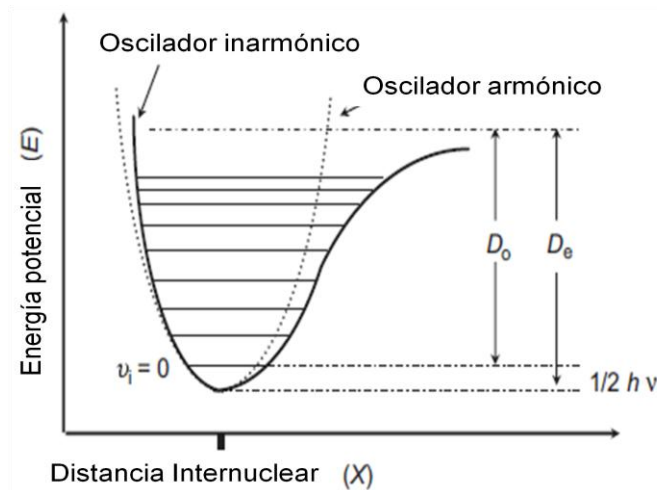


Figura 6. Diagrama de Energía Potencial. Comparación del modelo armónico con el inarmónico (Larkin, 2011).

Las características del modelo inarmónico son: la desviación del modelo armónico es mayor a medida que se incrementa el número cuántico vibracional, la separación entre niveles adyacentes se vuelve menor a niveles vibracionales cada vez más altos hasta que se alcanza la energía de disociación. En el caso del oscilador armónico sólo las transiciones a niveles adyacentes o transiciones fundamentales son permitidas ($\Delta v = \pm 1$) mientras que para el modelo inarmónico los sobretonos ($\Delta v = \pm 2$) y las combinaciones de bandas pueden hacerse presentes; sin embargo, las transiciones a estados de vibración más altos son menos probables (y con intensidades muy débiles) que las transiciones fundamentales. Entonces, la energía para el modelo inarmónico es:

$$E_i = h\nu \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - h\chi\nu \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.4.3)$$

Donde χ es la constante de inarmonicidad y define la magnitud de la desviación del modelo armónico, v_i es el número cuántico vibracional y ν la frecuencia de vibración (Larkin, 2011).

1.5 Simetría de vibraciones moleculares.

Cualquier molécula puede ser clasificada por sus elementos de simetría (ej. centros, ejes o planos) y ser asignada a un grupo llamado grupo puntual, dentro del cual tienen los mismos elementos de simetría. Esta información puede utilizarse para predecir cuales bandas serán activas en las espectroscopias de IR y Raman. Por consiguiente, es necesario conocer los elementos de simetría en la molécula si queremos saber si una banda debida a un grupo funcional será activa o no. A continuación se describen los más importantes (Smith y Dent, 2005):

E – El elemento identidad. Lleva a la molécula de regreso a la misma posición en donde empezó.

C_n – Es el eje de simetría, en el cual la molécula rota con respecto a un eje molecular. n es el número de veces que la molécula requiere ser rotada para llegar al punto en donde empezó. Un ejemplo de este elemento de simetría lo muestra el ión nitrato en la Figura 7, donde uno de los posibles ejes de simetría es el que sale en ángulo recto del plano del papel. Si la molécula gira alrededor del eje, cada átomo de oxígeno necesita rotar tres veces para llegar al punto en donde empezó y se le conoce como un eje C_3 . Puede haber más ejes en la molécula, por ejemplo en el ión nitrato existen también tres ejes C_2 que pasan a través de los enlaces N-O y se necesitarían dos rotaciones para llegar al punto donde empezó la rotación. El eje con el mayor valor de n , en el caso del ión nitrato sería C_3 , se conoce como el eje principal de la molécula.

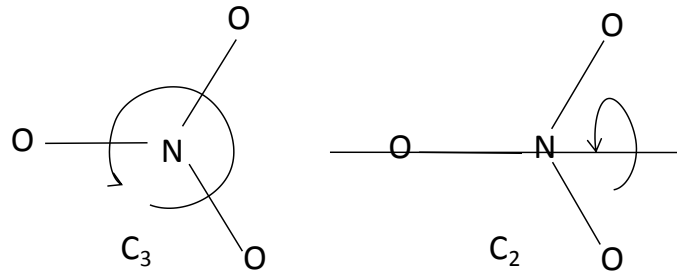


Figura 7. Ejes C_3 y C_2 en el ión nitrato (Smith y Dent, 2005).

σ_h – Es el plano de simetría que es perpendicular al eje principal de la molécula

σ_v – Es el plano de simetría que es paralelo al eje principal de la molécula.

i – Es el centro de inversión (o centro de simetría) en donde cada punto invertido a través del centro llega a un punto idéntico en el otro lado.

S_n – Es el eje impropio que combina una rotación con una inversión.

Los elementos de simetría definen a un particular tipo de molécula. Todas aquellas moléculas que posean los mismos elementos de simetría pertenecerán al mismo grupo puntual.

Para asignar una molécula a su grupo puntual, primero se reconocen los elementos de simetría y después son analizados de acuerdo con un grupo de reglas. Para asignarlas a un grupo puntual debemos seguir en orden los siguientes cuestionamientos (Smith y Dent, 2005):

1. ¿Cuál es el eje principal de simetría de la molécula (C_n)?
2. ¿Existe un grupo de n ejes C_2 que sean perpendiculares al eje principal? Si la respuesta es no, continúe con la pregunta siguiente. Si la respuesta es sí, vaya a la pregunta 6.

3. ¿Existe un plano perpendicular al eje principal? Si es así, este es un plano σ_h . Una molécula que tiene un eje principal C_n y un plano σ_h puede ser asignado al grupo puntual C_{nh} .
4. Si no hay un plano σ_h ¿Existen planos paralelos al eje principal de la molécula? Debe haber tantos planos de simetría como el valor de n . Si este es el caso el grupo puntual es C_{nv} .
5. Si no hay planos, el grupo puntual es C_n .
6. Si la molécula tiene un eje principal de simetría y un grupo de n ejes C_2 que están a ángulos rectos del eje principal, ¿Existe un plano perpendicular al eje principal (es decir, un plano σ_h)? Si este es el caso la molécula pertenece al grupo puntual D_{nh} .
7. Si no existe un plano de simetría σ_h ¿Existe un grupo de n planos paralelos σ_v al eje principal? Si la respuesta es sí, entonces el grupo puntual es D_{nd} .
8. Si no existen planos de simetría la molécula pertenecerá al grupo puntual D_n .

Una vez que se ha asignado a una molécula su respectivo grupo puntual, la teoría de grupos puede emplearse para predecir sí o no una banda será activa en las espectroscopias IR o en Raman. Sin embargo, no se podrá saber que tan fuerte o intensa será la banda.

Cada uno de los grupos puntuales tiene asignada una tabla de caracteres, proveniente de la teoría de grupos, donde se define el comportamiento de la simetría de todas las vibraciones de una molécula perteneciente al grupo puntual.

La tabla 2 muestra la tabla de caracteres del grupo puntual C_{2v} . La molécula de agua pertenece a este grupo puntual.

Tabla 2. Tabla de caracteres del grupo puntual C_{2v} (Smith y Dent, 2005).

C_{2v}	E	C₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A₁	1	1	1	1
A₂	1	1	-1	-1
B₁	1	-1	1	-1
B₂	1	-1	-1	1

Los elementos de simetría, que pertenecen a este grupo puntual, se muestran en la parte superior de la tabla 2. La primera columna contiene una serie de letras y números (A_1 , A_2 , B_1 y B_2), que representa las diferentes vibraciones de la molécula o modos normales, llamadas representaciones irreducibles y describen lo que ocurre con la vibración de la molécula con cada elemento de simetría. La primera línea de las representaciones irreducibles siempre posee la vibración con mayor simetría en términos de su comportamiento cuando es rotada o reflejada por operaciones de simetría, **A** es más simétrica que **B**. Los números 1 y -1 dentro de la tabla representan simetría o asimetría. El número 1 es más simétrico que -1.

La Figura 8 representa dos de las vibraciones del agua. Por inspección de la molécula es posible asignarla al grupo puntual C_{2v} usando el método descrito anteriormente.

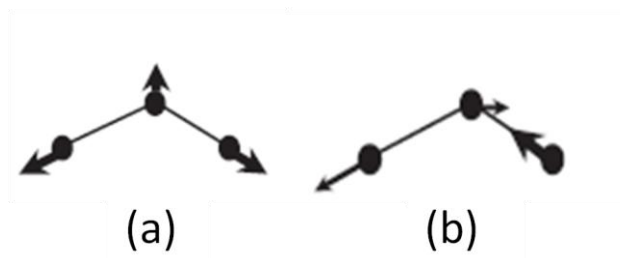


Figura 8. Dos de las vibraciones del agua (Smith y Dent, 2005).

Para la vibración en (a) cuando la molécula es rotada con respecto al eje C_2 , la dirección de la flecha que representa una vibración no cambia. Ésta es la mayor simetría y se representa mediante 1. La dirección de la flecha tampoco cambia cuando es reflejada por los planos de simetría –el plano del papel ($\sigma_v(xz)$) y el perpendicular a éste que atraviesa por la mitad al oxígeno ($\sigma_v'(yz)$)–. Por lo tanto a la vibración (a) se le asigna la mayor representación irreducible de simetría (**A**₁) del grupo puntual C_{2v} . En la vibración (b) el signo de la flecha cambia de dirección cuando rota con respecto a C_2 y cuando se refleja con un plano. Cuando esto ocurre se le asigna el número -1. Por consiguiente (b) pertenece a una representación simétrica menor. Convencionalmente a esta vibración se le asigna la representación irreducible **B**₁. Las tablas de caracteres de los demás grupos puntuales pueden consultarse en el libro de F. A. Cotton (1990).

Capítulo 2. Espectroscopia Raman.

2.1 Dispersión y absorción de la luz.

La luz interactúa con la materia y puede, entre otras, ser absorbida o dispersada por las moléculas. Por un lado, el proceso de absorción requiere que la energía del fotón incidente corresponda a la energía de salto entre el estado fundamental de una molécula y un estado excitado. Este es un proceso básico usado en un amplio rango de técnicas de espectroscopias. Por otro lado, el proceso de dispersión puede ocurrir si existe o no un adecuado par de niveles de energía para absorber la radiación. Por lo tanto, ambos procesos requieren de una diferente aproximación.

Cuando una onda de luz pasa sobre una molécula, ésta puede interactuar con ella y distorsionar la nube de electrones alrededor del núcleo. Esta energía es liberada en forma de radiación dispersada. Si comparamos los tamaños relativos de la luz y la molécula, la longitud de onda de la luz en la región visible es de 400 a 700 nm mientras que el tamaño de una pequeña molécula como la del tetracloruro de carbono es de cerca de 0.3-0.4 nm. Por consiguiente, la longitud de onda de la luz es mucho más grande que el tamaño de la molécula. Cuando la luz interactúa con la molécula ocasiona que los electrones se polaricen y se dirijan a un nivel de energía mayor. En ese instante, la energía que está en la onda de luz es transferida dentro de la molécula. Esta interacción puede ser considerada como la formación de un “complejo” de corta vida, entre la energía de la luz y los electrones en la molécula, en el transcurso del cual el núcleo no tiene tiempo de moverse apreciablemente. Esto produce una forma de alta energía de la molécula

con una geometría diferente de la nube electrónica pero sin ningún movimiento grande del núcleo. Este “complejo” entre la luz y la molécula, a menudo se le llama estado virtual de la molécula, no es estable y la luz es liberada inmediatamente como radiación dispersada. Como ésta tiene un diferente estado geométrico al de la molécula estática –y el núcleo no tiene tiempo de responder y alcanzar una geometría nueva de equilibrio que se adapte a la configuración distorsionada– ninguno de los estados electrónicos de la molécula describirá la configuración electrónica. Además, la forma que tiene la configuración electrónica distorsionada dependerá de cuánta energía es transferida a la molécula y por lo tanto depende de la frecuencia del laser usado. De esta manera, el laser define la energía del estado virtual y la magnitud de la distorsión.

2.2 Teoría clásica de la dispersión Raman.

La dispersión de la luz puede entenderse como la redirección de la luz que toma lugar cuando una onda electromagnética (ej. Un rayo de luz incidente) encuentra un obstáculo o una no homogeneidad. Mientras la onda electromagnética interactúa con la materia, los electrones que orbitan dentro de las moléculas son perturbados periódicamente con la misma frecuencia (ν_0) del campo eléctrico de la onda incidente. La oscilación o perturbación de la nube electrónica hace que dentro de la molécula exista una separación periódica de carga, este fenómeno es conocido como momento dipolar inducido. El momento dipolar inducido, que se mantiene oscilando, se manifiesta como una fuente de radiación electromagnética de donde surge luz dispersada. La mayor parte de la luz dispersada es emitida a una frecuencia igual (ν_0) al de la luz incidente, un proceso referido a una

dispersión elástica (o dispersión Rayleigh). Sin embargo, existe luz que es dispersada a diferentes frecuencias a la de la luz incidente, un proceso que es referido como dispersión inelástica. Uno de los ejemplos de dispersión inelástica es la dispersión Raman.

La descripción clásica de la dispersión Raman, que se ilustra en la Figura 9, dice que una onda electromagnética induce un momento dipolar durante la interacción luz-materia. La magnitud del momento dipolar inducido (polarizabilidad inducida), P , está dado por (McCreery, 2000):

$$P = \alpha E \quad (2.2.1)$$

donde α es la polarizabilidad, E es el campo eléctrico de la onda electromagnética incidente. La polarizabilidad es la propiedad de la materia que presentan las envolturas electrónicas para deformarse por acción de campos eléctricos exteriores, dependiendo de la estructura molecular y naturaleza de los enlaces.

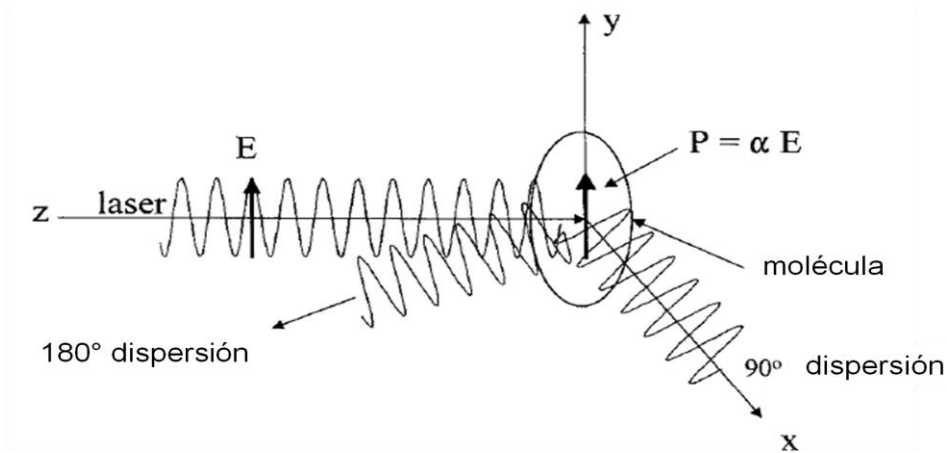


Figura 9. Momento dipolar inducido (P) en la nube electrónica de una molécula por medio de un campo eléctrico incidente E . La dispersión de la luz puede tomar varias direcciones, pero aquí solamente se muestran dispersiones a 90° y 180° (McCreery y Durant, 2000).

El tratamiento clásico de la dispersión Raman se centra en los efectos que tienen las vibraciones moleculares en la polarizabilidad, α . Para una onda electromagnética incidente, el campo eléctrico puede expresarse como:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.2.2)$$

donde ν_0 y E_0 es la frecuencia y campo eléctrico de la luz del laser. Las vibraciones moleculares son consideradas, por lo general, estar compuestas de modos normales, Q_j , de los cuales hay $3N - 5$ para una molécula lineal o $3N - 6$ para una molécula no lineal como se describió en el Capítulo 1. En una molécula con N átomos

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t) \quad (2.2.3)$$

donde ν_j es la frecuencia armónica característica del j -ésimo modo normal.

La polarizabilidad de los electrones en la molécula será modulada por la vibración molecular así que

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} Q_j \quad (2.2.4)$$

Donde α_0 es la polarizabilidad cuando la molécula está en su geometría de equilibrio. De la ecuación (2.2.1) se tiene que el momento dipolar inducido es el producto de las ecuaciones (2.2.2) y (2.2.4), así se obtiene la ecuación (2.2.5):

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + Q_j^0 E_0 \frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_j t). \quad (2.2.5)$$

Usando la identidad trigonométrica $\cos(a)\cos(b) = [\cos(a+b) + \cos(a-b)]/2$, la ecuación (2.2.5) queda arreglada de la siguiente forma:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + Q_j^0 E_0 \frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \frac{\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_j)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_j)t}{2} \quad (2.2.6)$$

La ecuación (2.2.6) demuestra que la luz será dispersada a tres frecuencias, a saber, ν_0 , $\nu_0 - \nu_j$, y $\nu_0 + \nu_j$. La primera frecuencia de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la del laser que incide en la molécula, por lo tanto es un proceso elástico y se le conoce como dispersión Rayleigh. Las dos últimas frecuencias cambian a una mayor o menor frecuencia y son, por consiguiente, procesos inelásticos. La luz dispersada en estos dos últimos casos es referida como dispersión Raman, al cambio a menor frecuencia (mayor longitud de onda) se le llama dispersión Stokes, y al cambio a mayor frecuencia (menor longitud de onda) se le denomina dispersión anti-Stokes. C.V. Raman fue el primero en describir este tipo de dispersión inelástica, por lo cual le fue otorgado el premio Nobel de física en 1930.

Sólo las vibraciones que cambian la polarizabilidad de las moléculas (y en consecuencia $\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \neq 0$) ocasionan la dispersión Raman. Este enunciado es la condición necesaria para que exista dispersión Raman. Un ejemplo se muestra en el espectro de la Figura 10. La polarizabilidad del enlace C=C cambia significativamente con la vibración asociada con el estiramiento del doble enlace.

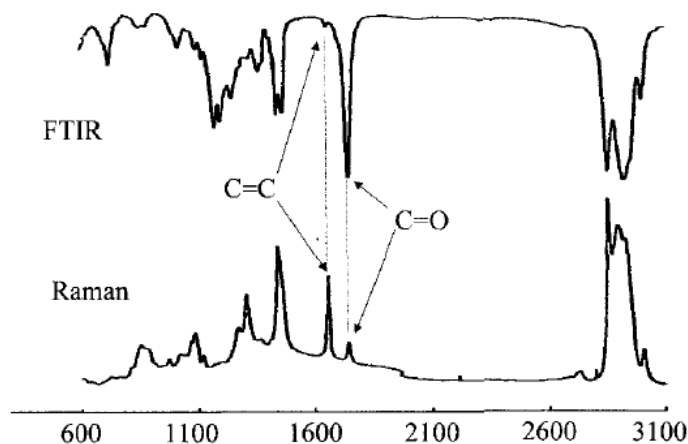


Figura 10. Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) (arriba) y dispersión Raman (abajo) del ácido oleico (McCreery 2000).

Así, la dispersión Raman de un enlace C=C es fuerte, mientras que para un enlace C=O es relativamente débil. Por el contrario, la absorción infrarroja (IR) requiere un cambio en el momento dipolar, para una vibración dada, para ser IR activa y por ende, en la absorción IR la vibración C=C es muy débil mientras que la tensión de enlace C=O es fuerte como se muestra en el Figura 10.

2.3 Instrumentación.

Todos los espectrómetros Raman construidos antes de 1986 eran instrumentos dispersivos, después de esta fecha la espectroscopia Raman tuvo su renacimiento con algunos avances tecnológicos como: la introducción del dispositivo de acoplamiento de carga (CCD por sus siglas en inglés), el diseño de filtros eficientes para suprimir la luz Rayleigh dispersada, la disponibilidad de láseres compactos, el avance del muestreo óptico, el desarrollo de dispositivos tales como sondas que utilizan fibra óptica y desde luego la disponibilidad de procesadores más potentes (Koenig, 2001; McCreery, 2000; Fonseca et al., 2009).

Los espectrómetros Raman que se utilizan en la actualidad son instrumentos dispersivos o de Transformada de Fourier (Larkin, 2011). Los dispositivos principales que componen los espectrómetros Raman dispersivos y de transformada de Fourier son: el monocromador y el interferómetro, respectivamente.

La instrumentación Raman debe ser capaz de eliminar la dispersión Rayleigh indeseada, mientras se analiza la débil dispersión Raman.

La instrumentación del espectrómetro Raman consiste en: un laser como fuente de excitación (la longitud de onda puede estar en la región del ultravioleta, visible o infrarrojo), un sistema óptico de colección de la luz que se dispersa, un analizador (monocromador o interferómetro), y un detector.

El laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*: amplificación de luz por emisión estimulada de radiación) se usa como fuente de excitación debido a que posee una elevada intensidad, haces estrechos y es una radiación muy monocromática y muy coherente (no hay cambios en la frecuencia, fase y dirección de la radiación).

2.3.1 Instrumentación del espectrómetro Raman dispersivo. La configuración de los espectrómetros Raman dispersivos se muestra en la Figura 12 y consiste de tres partes (laser, monocromador, detector). El haz del laser (la fuente de radiación) incide en la muestra, la luz que se dispersa desde la muestra es enfocada en la rendija de entrada de un monocromador. Ahí se discrimina entre la dispersión elástica y la inelástica. El espectro Raman se obtiene por medio de la detección de la intensidad de la dispersión (número de fotones por segundo) vs. el

número de onda (cm^{-1}), mediante un sistema fotoelectrónico. Un monocromador consiste en: una rendija de entrada, unos filtros altamente eficientes para reducir la dispersión Rayleigh, una red de difracción que separa la luz dispersada en sus diferentes longitudes de onda, un espejo para enfocar la radiación dispersada a la rendija de salida del monocromador y al detector. La elección del detector dependerá del tipo de longitud de onda del laser empleado. Los detectores utilizados en los espectrómetros Raman dispersivos son a menudo dispositivos de acoplamiento de carga, donde cada elemento (o pixel) registra una banda diferente del espectro. Estos detectores, a diferencia de los tubos fotomultiplicadores que poseían los antiguos espectrómetros Raman dispersivos, son sensibles a la radiación de 782 nm producida por los láseres de diodo, los cuales provocan la excitación Raman de muchos compuestos sin generar interferencia debida a la fluorescencia –un fenómeno de absorción de fotones y emisión fotoluminiscente de mayor intensidad que la dispersión Raman, este fenómeno hace que el espectro Raman no se perciba por la emisión fotoluminiscente, este efecto se muestra en la Figura 11–. Desafortunadamente, los dispositivos de acoplamiento de carga no son sensibles a excitaciones a 1064 nm procedente del laser Nd/YAG usado en los espectrómetros Raman de transformada de Fourier (Skoog et al., 2008).

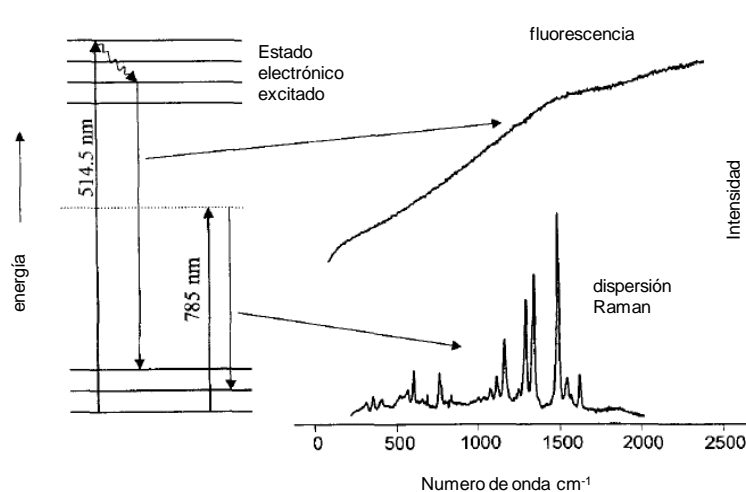


Figura 11. Niveles de energía asociados con la luz incidente de longitudes de onda de 514.5 y 785 nm en una muestra que presenta fluorescencia (McCreery, 2000)

2.3.2 Instrumentación del espectrómetro Raman de transformada de Fourier. Uno de los mayores problemas de la espectroscopia Raman es la ineficiencia de la dispersión Raman, ya que solo uno en 10^8 de los fotones que incide en la molécula se dispersa inelásticamente. Además, varios sistemas poliméricos dan lugar a una interferencia por fluorescencia. Por ejemplo, si un sistema contiene una parte por millón de una sustancia que presente fluorescencia bajo excitación visible, el mismo flujo de fotones de 10^8 que incide en la molécula producirá 100 fotones fluorescentes que tapanán completamente el espectro Raman (Larkin, 2011; McCreery, 2000). La mayor ventaja del uso del laser en la región del infrarrojo, es la enorme disminución de la interferencia por fluorescencia. Esto es posible dado que los fotones en la región del infrarrojo normalmente no poseen suficiente energía para acceder a los estados vibracionales que causan la fluorescencia. Sin embargo, los problemas de la fluorescencia no son eliminados en todas las muestras y hay una limitación intrínseca debida a la sensibilidad con el uso de láseres a 1065 nm dentro del infrarrojo cercano, ya que a medida que la longitud de onda se incrementa, la

dispersión de la luz es menor, en el orden de λ^{-4} , donde λ es la longitud de onda. Con esto la intensidad de la dispersión Raman se ve disminuida, cuando se usa una excitación a 1064 nm, por un factor de ~ 22 con respecto a una excitación a 488 nm (la frecuencia del laser de Ar⁺); este problema puede ser superado mediante el incremento de la potencia de excitación del laser (Koenig, 1992).

Los espectrómetros Raman de transformada de Fourier, cuya configuración se ilustra en la Figura 12, usan generalmente un laser de Nd:YAG a 1064 nm, filtros con aberturas a la misma longitud del laser para reducir la luz dispersada Raleigh e interferómetros de alta calidad que separan la luz dispersada en sus componentes individuales de manera simultánea y detectores muy sensibles que trabajan en la región del infrarrojo cercano. Por medio del cambio de algunos instrumentos ópticos es posible usar un instrumento que sea capaz de colectar espectros IR y Raman de transformada de Fourier (Larkin, 2011).

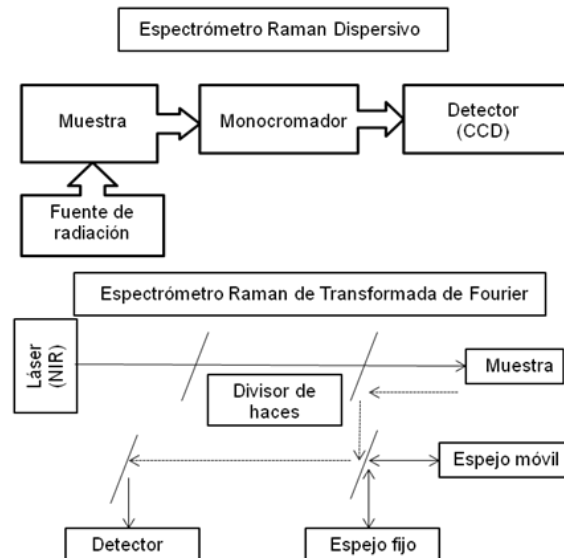


Figura 12. Instrumentación de los espectrómetro Raman dispersivo y de transformada de Fourier (Das y Agrawal, 2011)

Capítulo 3. Algunas aplicaciones de la espectroscopia Raman en polímeros.

3.1 Identificación de polímeros.

La espectroscopia Raman al igual que la espectroscopia IR son técnicas analíticas muy poderosas para el análisis cuantitativo y cualitativo. Sin embargo, ninguna de estas técnicas debe utilizarse aisladamente, ya que otros métodos analíticos (espectroscopia de masas, cromatografía, resonancia magnética nuclear, etc.) pueden proveer de información complementaria o corroborativa de las sustancias que estamos analizando (Socrates, 2001). Como un ejemplo, la resonancia magnética nuclear y la calorimetría diferencial de barrido (del inglés, DSC) pueden ser utilizadas para distinguir entre un copolímero o una mezcla de dos polímeros amorfos, mientras que éstos no son detectados fácilmente con las espectroscopias IR y Raman. Las técnicas sencillas de identificación de polímeros, como densidad o color de la flama, no deben ser menospreciadas ya que pueden ahorrar mucho tiempo.

Las espectroscopias Raman e IR son técnicas complementarias y a menudo se requiere el uso de ambas para medir todos los modos vibracionales de una molécula. Aunque algunas vibraciones sean activas en ambas espectroscopias, la espectroscopia Raman es mejor con vibraciones simétricas de grupos no polares mientras que la espectroscopia IR es mejor con vibraciones asimétricas de grupos polares, como se comentó anteriormente. Los grupos funcionales que tienen bandas débiles en Raman son fuertes en infrarrojo y viceversa. Los grupos OH, C=O, C-O, S=O, SO₂, P=O, PO₂, NO₂, etc. tienen bandas fuertes en infrarrojo,

mientras que las bandas de los grupos C–N, S–H, C–N, C=C, C≡C, C–S, S–S, N=N y O–O dan cambios mayores en la polarizabilidad y son fuertes en Raman (Socrates, 2001; Das y Agrawal, 2011).

A través del uso de tablas de frecuencias de grupos o mediante la comparación de un espectro desconocido con uno de referencia es posible identificar espectros de polímeros y sus bandas. Lo último puede caer en dificultades cuando se analizan copolímeros o polímeros que han sido modificados de cierta forma, por ejemplo, por la adición de cargas, siendo modificados químicamente o si las muestras poseen diferente cristalinidad (Socrates, 2001). Las tablas de frecuencias de grupos pueden ser encontradas en varios libros como los de G. Socrates (2001) y P. J. Larkin (2011)

En la identificación y análisis se debe tomar en cuenta que los polímeros pueden contener otros compuestos como estabilizadores, plastificantes, cargas, pigmentos, etc. que pueden interferir con el espectro del polímero. Si existe fluorescencia en el espectro, debida a impurezas o al color del polímero, ésta puede eliminarse si el haz del laser permanece sobre la muestra por algún tiempo que puede ir de segundos a horas, o puede que nunca ocurra la eliminación de la fluorescencia. También puede ser eliminada usando láseres con una longitud de onda mayor como los espectrómetros Raman de transformada de Fourier que usan un laser en el infrarrojo cercano a 1064 nm.

Las muestras pueden ser analizadas directamente a través de sus contenedores siempre y cuando sean de plástico translucido o vidrio de espesor delgado, ya que los espectros Raman de estos materiales son débiles y no interfieren con el espectro de la muestra a analizar. Si se está trabajando con muestras

blanquizas, transparentes o ligeramente coloridas es recomendable colocar las muestras en superficies de metal o sobre papel aluminio para que el laser se refleje mejor y la señal se incremente. Cuando se analizan películas se recomienda doblarlas para incrementar el volumen de dispersión y mejorar la señal. Se debe tener cuidado al incrementar la potencia del laser, cuando se desea analizar muestras que tienen una dispersión Raman débil, debido a que la muestra puede degradarse, por ejemplo, las muestras que contienen negro de humo suelen degradarse debido a que esta carga absorbe mucha radiación (Socrates, 2001).

3.2 Cristalinidad de polímeros.

El grado de cristalinidad en los polímeros es una propiedad importante que debe tomarse en consideración para las aplicaciones que se les quieran dar. La espectroscopia Raman puede emplearse para obtener información valiosa acerca de la cristalinidad de los polímeros (Socrates, 2001). Los espectros Raman en los polímeros cristalinos tienen bandas más intensas y delgadas que los polímeros amorfos, debido a que sus modos de vibración se encuentran en fase. Mientras la cristalinidad del polímero disminuye, el ancho de las bandas del espectro aumenta y, frecuentemente, surgen bandas debidas a nuevas vibraciones que presenta el polímero amorfo como lo muestran los espectros del polietileno de alta y baja densidad (Xue, 1997), Figura 13.

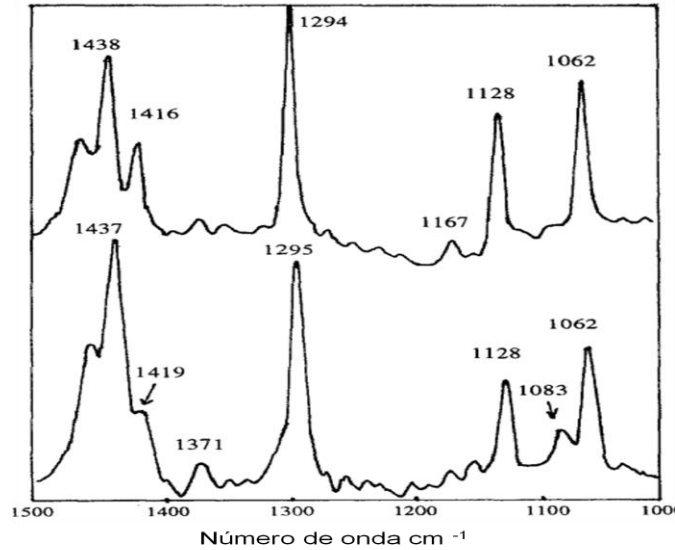


Figura 13. Espectro Raman del polietileno de alta densidad (arriba) y polietileno de baja densidad (abajo) (Xue, 1997).

En el espectro del polietileno la intensidad la banda a 1416 cm^{-1} (debida a la vibración de deformación del CH_2) sirve como una medida de la cantidad de material cristalino ortorrómbico presente en el polietileno, mientras que la banda a 1083 cm^{-1} se utiliza para medir el contenido de polímero amorfo (Xue, 1997; Stuart, 1996).

Melveger (1972) realizó mediciones con espectroscopia Raman de la cristalinidad del PET usando el área de la banda debida a la tensión del grupo carbonilo a 1730 cm^{-1} . Observó que el polímero amorfo tenía esta banda más ancha en comparación con la banda del polímero cristalino (Stuart, 1996). Además, demostró que el uso de la intensidad de la banda a 1096 cm^{-1} no era adecuado para las mediciones de la cristalinidad ya que ésta dependía de la orientación de la molécula del PET.

Con el propósito de elevar la temperatura de transición vítrea (T_g) del poliéter éter cetona (PEEK), Stuart (1997) estudió el comportamiento con la temperatura de cristalización del PEEK amorfo y de la mezcla que consiste en 50% PEEK amorfo/

50% poliéter sulfona (PES), Figura 14, empleando espectroscopia Raman de transformada de Fourier.

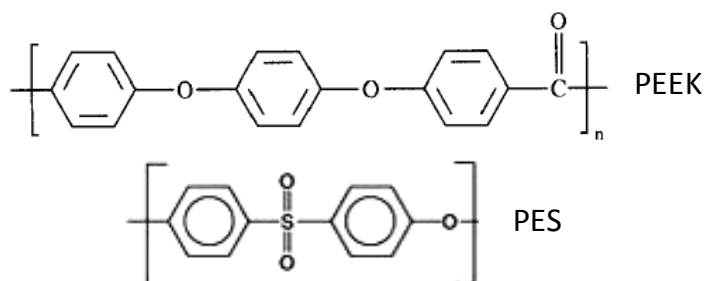


Figura 14. Moléculas del poliéter éter cetona(PEEK) y poliéter sulfona (PES)

El cambio en el número de onda de la banda debida a la tensión del grupo carbonilo C=O se usó para medir la cristalinidad del PEEK sin mezclar y mezclado con PES mientras se iban calentando desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión (T_m) de la mezcla y el polímero, respectivamente. Se encontró que el número de onda del grupo carbonilo en el PEEK amorfo tiene un máximo a 1651 cm^{-1} mientras que el PEEK cristalino lo tiene a 1644 cm^{-1} . La Figura 15 muestra el comportamiento del número de onda del grupo C=O con la temperatura del PEEK y de la mezcla del PEEK con PES.

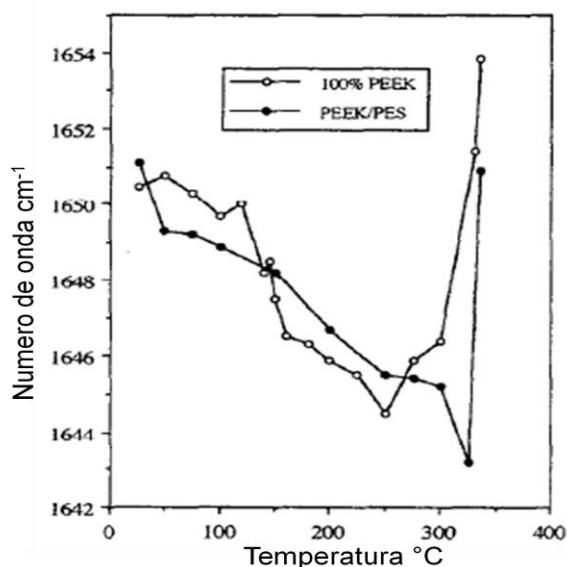


Figura 15. Número de onda de la tensión del carbonilo del PEEK y la mezcla de PEEK con PES en función de la temperatura (Stuart 1996).

En las gráficas de la Figura 15 se observa que a medida que se incrementa la temperatura el número de onda disminuye hasta llegar a un mínimo, yendo de números de onda asociados con el PEEK amorfo a números de onda asociados con el PEEK cristalino. A partir del punto mínimo de la gráfica los polímeros comienzan a fundirse, el número de onda se incrementa rápidamente y las propiedades del espectro comienzan a parecerse de nuevo a las del polímero amorfo.

En la gráfica del PEEK (Figura 15) se muestra una disminución precipitada en el número de onda cerca de 140 °C esto se debe a que el PEEK ha llegado a su T_g . En la mezcla de PEEK con PES la T_g ocurre en la región de 150 a 200°C. Estos dos puntos son importantes ya que es aquí donde el proceso de cristalización empieza, siendo mayor la T_g en la mezcla del PEEK con PES que en la del PEEK sin mezclar. También se puede observar que la velocidad de cristalización del PEEK mezclado con PES es menor a la del PES sin mezclar y que en la mezcla de PEEK con PES el número de onda alcanza un valor menor que en el PEEK. Esto puede indicar que un mayor grado de cristalinidad se alcanza en la mezcla del PEEK con PES que en el PEEK.

Yu et al., (1999) usaron la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) para determinar el valor de la T_g para varias mezclas de PEEK con PES. Sus resultados reportan un valor de 200 °C para la mezcla de 50% PEEK / 50% PES que corrobora con los resultados obtenidos por Stuart (1997).

3.3 Composición de copolímeros.

Ellis et al., (1991) realizaron un estudio de copolímeros a diferente concentración de aril éter éter sulfona (AEES)–aril éter sulfona (AES) usando espectroscopia Raman, demostraron que se podía obtener información cuantitativa para el análisis de copolímeros. Cerca de 1600 cm^{-1} existe una pareja de bandas que a medida que se incrementa la concentración de AES en la carga ocurre una inversión de las intensidades de las bandas, como se muestra en la Figura 16, debido a que se incrementa la cantidad del grupo éter en el copolímero. Encontraron que los cocientes de las intensidades de las bandas en $1581/1599\text{ cm}^{-1}$ y $1200/1071\text{ cm}^{-1}$ tienen una correlación lineal con la concentración de los copolímeros, este comportamiento se muestra en la Figura 17; además los valores de los cocientes no se ven afectados por el grado de cristalinidad provocada por la composición de los copolímeros ya que ambos polímeros son amorfos. Estos resultados pueden ser aplicados en la industria para caracterizar los copolímeros de AEES-AES. La metodología puede aplicarse en otros sistemas de copolímeros.

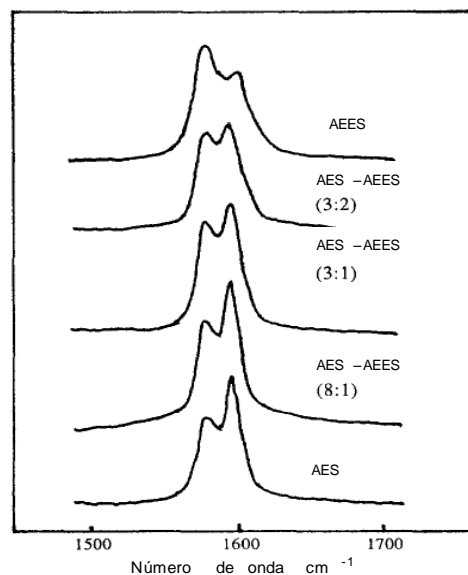


Figura 16. Composición de copolímeros de AES–AEES.

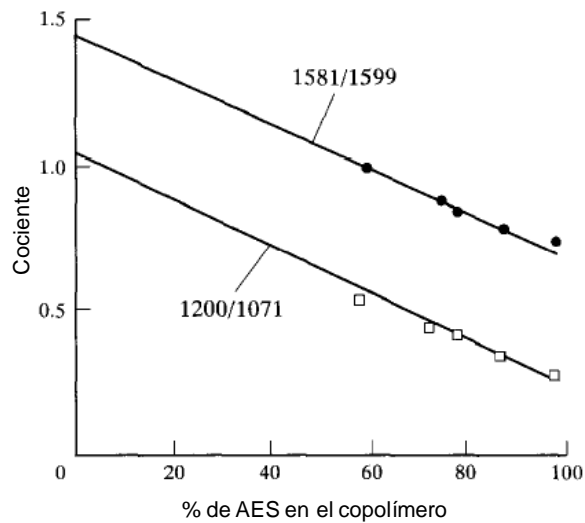


Figura 17. Cocientes de las intensidades de las bandas 1581/1599 cm^{-1} y 1200/1071 cm^{-1} en función de la concentración de AES.

3.4 Seguimiento de reacciones de polimerización.

El interés por el uso de la espectroscopia Raman para el seguimiento en tiempo real de las reacciones de polimerización ha estado creciendo debido a varias razones, estas son: es una técnica no invasiva y no destructiva, pueden analizarse muestras a través de contenedores de plástico transparente o vidrio, pueden analizarse muestras en solución acuosa, sin la interferencia debida al agua, ya que el espectro Raman del agua es débil y se puede realizar el seguimiento de las reacciones a distancias grandes usando fibra óptica (Smith y Dent, 2005).

En la espectroscopia Raman, las bandas debidas a los dobles y triples enlaces tienen intensidades muy fuertes, un ejemplo es la banda debida a la tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ que aparece en el espectro de los monómeros vinílicos y en los dienos. Mediante el seguimiento del decremento de la intensidad, debida a esta banda, es posible determinar la conversión de los monómeros vinílicos o dienos a polímeros en las reacciones de polimerización o copolimerización en cadena. La

Tabla 3 muestra el número de onda de la banda C=C de algunos monómeros, esta banda aparece en el rango de 1600-1650 cm^{-1} . Gracias a la proximidad a la que ocurre la banda del doble enlace C=C en los diferentes monómeros, es posible monitorear selectivamente la conversión de los diferentes monómeros durante las reacciones de copolimerización (Hergeth, 1998).

Tabla 3. Bandas Raman de $\nu(\text{C}=\text{C})$ de varios monómeros (Hergeth, 1998).

Monómero	Banda $\nu(\text{C}=\text{C})$	Monómero	Banda $\nu(\text{C}=\text{C})$
Cloruro de vinilo	1607 cm^{-1}	Butadieno	1639 cm^{-1}
Acrilonitrilo	1610 cm^{-1}	Metilmetacrilato	1641 cm^{-1}
Estireno	1631 cm^{-1}	Veova 10 [®]	1646 cm^{-1}
Acrilato de metilo	1635 cm^{-1}	Acetato de metilo	1648 cm^{-1}

Sin embargo, en algunas copolimerizaciones si se usa un espectrómetro Raman de baja resolución, las bandas debidas al doble enlace C=C de ambos monómeros se superponen, como en la copolimerización de estireno/acrilato de butilo (van den Brink et al., 2000), y no es posible seguir individualmente la concentración de los monómeros con esta técnica. Para estos casos se suele recurrir al análisis multivariable como el modelo de regresión parcial de mínimos cuadrados PLSR (por sus siglas en inglés) una técnica que suele relacionar más de dos bandas del espectro con las concentraciones de los monómeros (Pepers, 2004).

Se sabe que en los sistemas de polimerización en emulsión el conocimiento de la curva de conversión-tiempo puede proveer información importante sobre la cinética y el mecanismo de reacción. McCaffery y Durant (2002) y Feng y Simon (1991) realizaron el seguimiento en tiempo real con espectroscopia Raman de la cinética de la polimerización en miniemulsión y microemulsión de poliestireno,

respectivamente, con el fin de obtener datos más rápidamente e información más precisa. Además varios trabajos han usado la espectroscopia Raman para dar seguimiento en línea las polimerizaciones en emulsión de estireno, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, y las copolimerizaciones de estireno–butadieno–ácido acrílico y estireno–acrilato de butilo (van den Brink et al, 2000).

Ya que la espectroscopia Raman es una técnica dispersiva, no es posible realizar una relación directa entre la intensidad absoluta y la concentración del monómero. Para este fin, el espectro debe ser normalizado y determinar la concentración mediante intensidades relativas. Una forma es añadir un componente adicional a la mezcla de reacción que sirva de estándar interno, la desventaja de este método es que el componente adicional podría interferir con el proceso de polimerización. Otra forma es usar las bandas de los componentes que no reaccionan como los solventes o los dispersantes como estándares internos. También, algunas de las bandas de los monómeros pueden no cambiar durante la polimerización y usarse como estándares como la banda a 1000 cm^{-1} en el estireno, debida a la expansión-contracción del anillo del grupo fenilo (van den Brink et al, 2000).

Capítulo 4. Desarrollo experimental.

4.1 Materiales.

En el seguimiento de la reacción de acrilamida se emplearon los siguientes reactivos: acrilamida (grado electroforésis), persulfato de amonio (grado analítico 99.99%, Sigma Aldrich) y metabisulfito de sodio (grado reactivo 97%, Sigma Aldrich) y se usaron sin purificación posterior, se utilizó, además, agua desionizada. Las polimerizaciones fueron hechas dentro de celdas de vidrio, fueron agitadas con una barra magnética para agitador magnético y se usó una cuba de temperatura constante para el control de la temperatura.

En la determinación de la composición de copolímeros de acrilato de butilo (BuA)–estireno (S), metacrilato de metilo (MMA)–acrilato de butilo y metacrilato de metilo–estireno, se usaron los monómeros acrilato de butilo (grado analítico $\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich), estireno (grado reactivo 99%, Sigma Aldrich) y metacrilato de metilo (grado reactivo 99%, Sigma Aldrich). Se utilizó peróxido de benzoílo (grado reactivo $\geq 98\%$, Sigma Aldrich) para iniciar las copolimerizaciones. No se realizó ninguna purificación posterior. Cada una de las copolimerizaciones se realizó en frascos ámbar de vidrio de 20 ml.

Se usaron los polímeros, monómeros e iniciadores que se tienen en el laboratorio de reactores de polimerización de la Facultad de Química UNAM para construir la base de datos que se presenta en este trabajo.

4.2 Seguimiento de la polimerización de acrilamida en solución.

La polimerización se realizó en condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas. Los experimentos en condiciones isotérmicas fueron realizados en una celda de vidrio de 3.5 ml con tapa de teflón. Cada celda se colocó dentro de una cuba de temperatura constante como se observa en la Figura 18. La solución de acrilamida 1.2 M (8.3% en peso) se burbujeó con nitrógeno durante 10 min. Se agregaron 3 ml de la solución de acrilamida en cada celda y después de que la solución alcanzara la temperatura requerida se agregó el iniciador (persulfato de amonio). La celda fue agitada con una barra magnética para agitador magnético. Para el experimento a condiciones cuasi-adiabáticas se preparó 250 ml de una solución al 20% en peso de acrilamida en agua, se burbujeó nitrógeno durante 10 min, enseguida se depositó la solución de acrilamida en un vaso de poliestireno expandido de 1 L en cuya parte lateral inferior se colocó una ventana de vidrio para poder monitorear la reacción a través de ella. Se usó un par redox para iniciar la reacción, la concentración del oxidante (persulfato de amonio) y del reductor (metabisulfito de sodio) fue de $[I]=2.9$ mmol/L, además se usó una mínima cantidad (0.005 g) de sulfato ferroso para catalizar la reacción.

El seguimiento en línea de las reacciones de polimerización de acrilamida fue mediante un espectrómetro Raman System Dimension-P2 (785 SR) de Lambda Solutions, Inc., con fuente de excitación de 785.17 nm, resolución de 3 cm^{-1} y con rango del espectro de 132 a 2965 cm^{-1} . En las polimerizaciones a condiciones isotérmicas se tomó un espectro cada minuto, el tiempo de adquisición fue de 4 s y la potencia del laser se fijó a 210 mW. Para la reacción cuasi-adiabática se tomó un espectro cada 15 s, el tiempo de adquisición fue de 15 s y la potencia del laser

se fijó a 100 mW. La evolución de la reacción se realiza siguiendo el cociente de las intensidades de las bandas 1287/1671 cm^{-1} , pertenecientes a la deformación en el plano del enlace vinílico C–H y a la tensión C–O de la molécula de acrilamida, respectivamente (Jallapuram et al.2008, Goheen et al. 2006).

La conversión con Raman fue calculada con la siguiente ecuación (MacCaffery y Durant, 2002):

$$X_{Raman} = \left[\frac{\bar{R}_{t_0} - R_t}{\bar{R}_{t_0} - \bar{R}_{t_f}} \right] \times X_f \quad (3.2.1)$$

donde X_{Raman} es la conversión al tiempo t determinada con Raman, R_t es el cociente de las bandas 1287/1671 cm^{-1} al tiempo t, \bar{R}_{t_f} es el promedio del cociente de las bandas final, cuando la polimerización ha terminado, \bar{R}_{t_0} es al promedio del cociente de las bandas inicial, antes de agregar el iniciador y X_f es la conversión final determinada mediante gravimetría.

Para la obtención de la conversión final mediante gravimetría, la solución contenida en las celdas se vertió en 9 mL de metanol frio mezclando inmediatamente. La mezcla metanol/agua/polímero fue filtrada y secada en un horno por al menos 12 horas a 60 °C. El polímero seco fue pesado y la conversión medida.

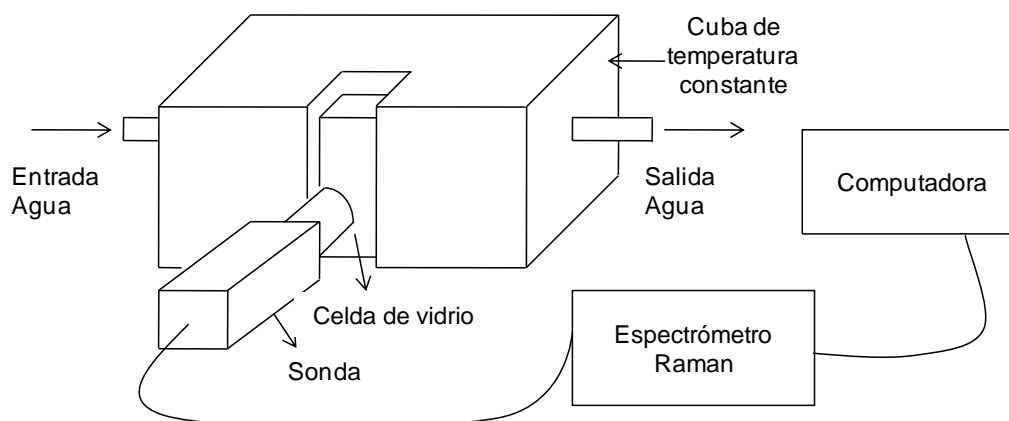


Figura 18. Configuración del equipo para el seguimiento en tiempo real de la polimerización de acrilamida en condiciones isotérmicas

4.3 Composición de copolímeros.

Todas las copolimerizaciones fueron realizadas en masa y fueron llevadas a cabo dentro de frascos de vidrio color ámbar con tapa. Se cargó cada uno de los frascos con 20 mg de peróxido de benzoílo, que corresponde al 0.25% en peso de la solución. Las composiciones en peso de los copolímeros de BuA-PS y MMA-S fueron 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% y 90% con respecto al PS. En el caso de los copolímeros de MMA-BuA la composición fue de 10%, 25%, 35%, 50%, 65%, 75% y 90% con respecto al BuA. Enseguida, se colocaron los frascos en un horno que fue ajustado a una temperatura de 50 °C y se mantuvieron adentro del horno durante 3 días. Finalmente, fueron retirados del horno y analizados con el espectrómetro Raman.

Las bandas que se usaron para determinar la composición de los copolímeros fueron las siguientes: la banda a 1000 cm^{-1} debida a la expansión y contracción del anillo aromático del estireno usada como estándar interno en los copolímeros de BuA-S y MMA-BuA; el decremento de las banda a 1450 y a 811 cm^{-1} debidas a la deformación del CH_2 y la tensión del CC_4 , respectivamente, en los copolímeros de MMA-S; en los copolímeros de BuA-S se tomaron medidas del decremento de la banda a 1450 cm^{-1} ; finalmente, en los copolímeros de MMA-BuA se utilizaron las bandas a 813 , 859 y 1450 cm^{-1} .

Capítulo 5. Resultados y Análisis.

5.1 Ecuaciones de cambio.

A continuación se describen las ecuaciones de balances de especies y de cantidad de calor para realizar los cálculos correspondientes para las polimerizaciones a condiciones isotérmicas y cuasi-adiabáticas de la acrilamida en solución.

5.1.1 Caso isotérmico: Las reacciones de polimerización por radicales libres están gobernadas por la ecuación (Odian, 2004):

$$R_p = -\frac{d[M]}{d[t]} = k_p \left[\frac{R_i}{2k_t} \right]^{1/2} [M]; \quad [M](0) = [M_0] \quad (5.1.1.1)$$

donde k_p y k_t son la constante de propagación y terminación del monómero, respectivamente, $[M]$ es la concentración del monómero en el tiempo t , $[M_0]$ es la concentración inicial de monómero y R_i la rapidez de producción de radicales primarios mediante homólisis y está dada por la ecuación:

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (5.1.1.2)$$

donde k_d es la constante de descomposición del iniciador, $[I]$ la concentración del iniciador y f es la eficiencia del iniciador. Por otro lado, si una polimerización se inicia con un par redox, R_i tiene la forma:

$$R_i = k_d[\text{oxidante}][\text{reductor}] \quad (5.1.1.3)$$

Las suposiciones hechas en la ecuación 5.1.1.1 son: a) el número de cadenas en crecimiento es aproximadamente constante durante gran parte de la reacción. Esta suposición se conoce como estado estacionario, b) para cadenas largas, la cantidad de monómero que se consume en el paso de iniciación es pequeña

comparada con la que se consume en el paso de propagación y c) El volumen del sistema permanece constante.

Las constantes de rapidez de iniciación, propagación, y terminación se expresan con la relación de Arrhenius como sigue:

$$k_i = A_i e^{-E_i/RT} \quad i = p, t, d. \quad (5.1.1.4)$$

A_i y E_i son el prefactor de Arrhenius y la energía de activación de los tres pasos en que se compone la polimerización.

Combinando la ecuación 5.1.1.4 con la ecuación 5.1.1.1 (Odián, 2004):

$$\ln R_p = \ln \left[A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] + \ln \left[(f[I])^{1/2} [M] \right] - \frac{E_R}{RT} \quad (5.1.1.5)$$

donde E_R es la energía de activación global de la reacción y es igual a:

$$E_R = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \quad (5.1.1.6)$$

entonces E_R y $A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2}$ pueden obtenerse de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, de la gráfica de $\ln R_p$ contra $1/T$.

5.1.2 Caso cuasi-adiabático: Bajo las suposiciones comunes (reactor perfectamente mezclado, propiedades no dependientes de la temperatura, aditividad de los volúmenes, parámetros agrupados en densidad y capacidad calorífica, etc.) se realiza un balance de energía térmica para obtener una ecuación simplificada para describir la evolución de la temperatura en una reacción cuasi-adiabática, esta expresión es (Thomson, 1986):

$$(V \rho C_p) \frac{dT}{dt} = (-\Delta H) \left(-\frac{d[M]}{dt} \right) V - UA(T - T_a); \quad T(0) = T_0 \quad (5.1.2.1)$$

donde $-\Delta H$ (kJ mol^{-1}) la entalpía de reacción, V es el volumen, $[M]$ (mol L^{-1}) la concentración de acrilamida, ρ (kg L^{-1}) la densidad de la solución de acrilamida, C_p ($\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$) es la capacidad calorífica específica de la solución de acrilamida y $T(\text{K})$ la temperatura de la polimerización, U ($\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) es el coeficiente de transferencia global de calor, A es el área y T_a (K) es la temperatura ambiente.

Las pérdidas de calor de nuestro sistema se pueden estimar cuando la reacción ha terminado y están descritas por:

$$-(V \rho c) \frac{dT}{dt} = UA(T_a - T); \quad T(0) = T_D \quad (5.1.2.1)$$

aquí, T_D es la temperatura cuando inicia el descenso de ésta, una vez que la reacción de polimerización ha finalizado.

5.2 Seguimiento de la reacción de polimerización de acrilamida en solución mediante espectroscopia Raman.

Se empleó la espectroscopia Raman para seguir la reacción de polimerización de acrilamida en solución con el fin eliminar las desventajas de la gravimetría como:

(i) puede ser necesario preparar muestras para su análisis (como en el seguimiento de la polimerización de acrilamida en solución), (ii) a bajas conversiones la gravimetría es muy imprecisa, mientras que la espectroscopia Raman no lo es y (iii) existe error en las mediciones, debido a que en el tiempo que transcurre cuando se toma la muestra del reactor y se inhibe la reacción el monómero continua reaccionando; este error se incrementa cuando la rapidez de polimerización llega a su máximo.

En la Figura 19 se muestra el espectro de acrilamida en solución y los picos de interés. Se efectuó el seguimiento de la polimerización con espectroscopia Raman siguiendo el decremento en la intensidad del pico en 1287 cm^{-1} debida a la deformación en el plano del enlace vinílico C–H, también se utilizó la banda en 1671 cm^{-1} debida a la tensión C–O como estándar interno para compensar las fluctuaciones del laser.

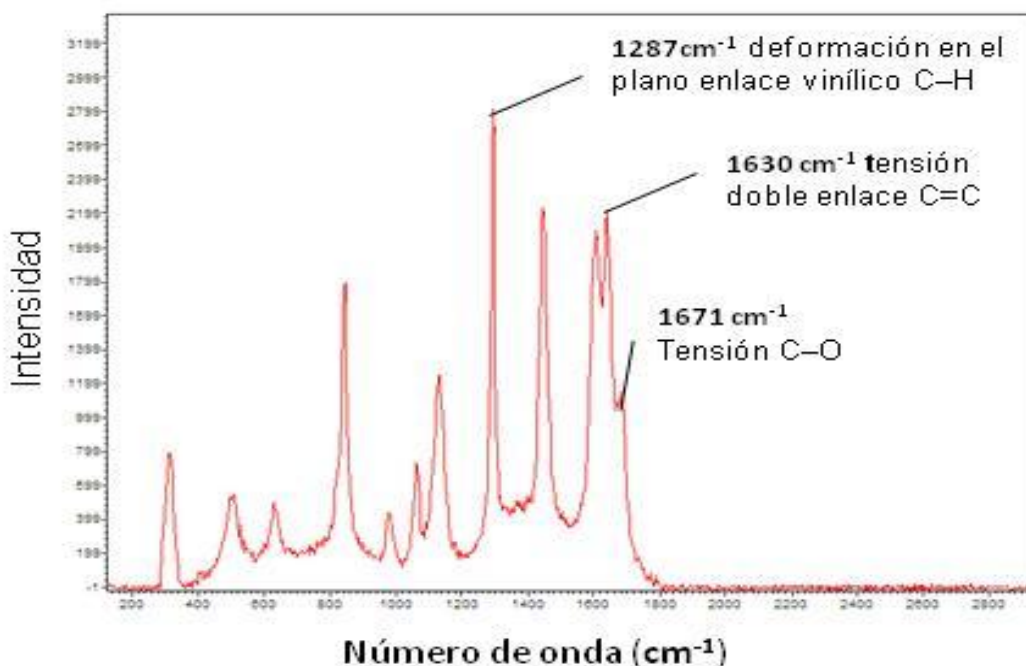


Figura 19. Espectro de acrilamida en solución 1.2 M.

La Figura 20 presenta el seguimiento con Raman (símbolos) del caso isotérmico y el ajuste (línea continua) de las curvas de conversión de la acrilamida a diferentes temperaturas de reacción, 50, 55 y 65 °C. La concentración del monómero fue de 1.2 mol/L y la del iniciador de 1.5 mmol L⁻¹. Se puede apreciar en la Figura 20 que el seguimiento de la conversión mediante espectroscopia Raman presenta ser una técnica adecuada para el seguimiento de la polimerización en solución de la acrilamida. Cabe señalar que conforme avanza la

reacción, la dispersión de los datos se incrementa, esto se debe a que la señal de la doble ligadura es más débil causando una incertidumbre mayor. Sin embargo, a pesar de la dispersión de datos es posible ajustar adecuadamente el sencillo modelo utilizado en este caso.

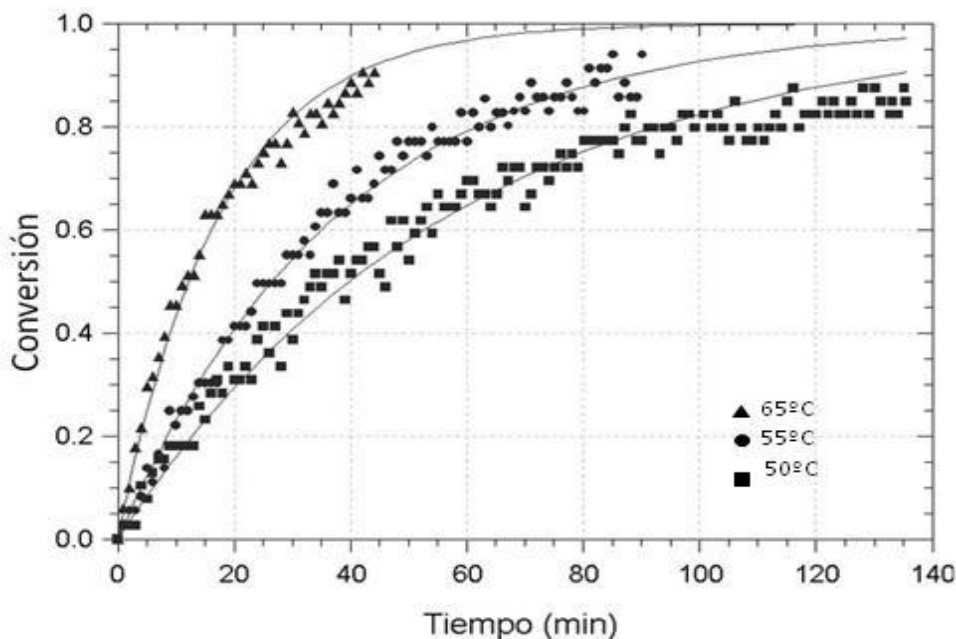


Figura 20. Curvas de conversión contra tiempo para distintas temperaturas de reacción a concentración de acrilamida 1.2 M y la de iniciador 1.5 mmol/L.

La Figura 21 muestra la gráfica de $-\ln R_p$ vs $1/T$ para determinar la energía de activación global de la polimerización y el prefactor de Arrhenius global. La energía de activación global fue calculada usando las conversiones debajo del 80% de conversión. El valor obtenido de la energía de activación global de la polimerización de acrilamida en solución, en presencia de persulfato de amonio, fue de $71.23 \text{ kJ mol}^{-1}$, cuyo valor se compara favorablemente con los reportados de 76.3 kJ mol^{-1} (Thomson, 1986) y 72.0 kJ mol^{-1} (Capek et al., 2008).

El valor del prefactor de Arrhenius global $(A_p \left(\frac{A_d}{A_t}\right)^{1/2})$ obtenido, usando una eficiencia del iniciador de 0.7, fue de $1.15 \times 10^8 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$.

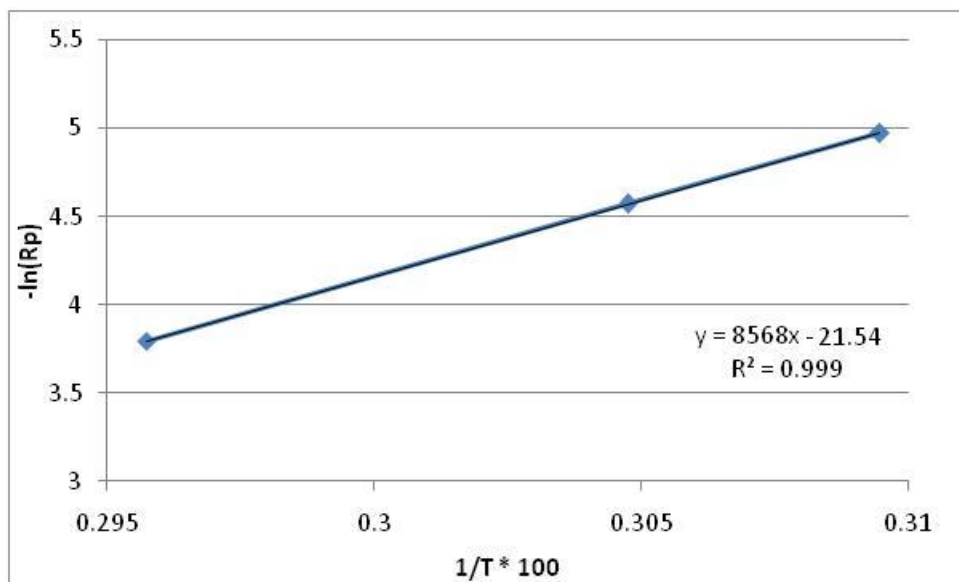


Figura 21. $-\ln(R_p)$ vs $1/T$ para determinar la energía de activación global y el prefactor de Arrhenius global.

Para el caso cuasi adiabático, el seguimiento de la conversión de la polimerización, la concentración de acrilamida fue de 20% en peso. En este caso se usó un par redox para iniciar la reacción, la concentración del oxidante (persulfato de amonio) y del reductor (metabisulfito de sodio) fue de $[I]=2.9$ mmol/L. Además se usó una mínima cantidad (0.005 g) de sulfato ferroso para catalizar la reacción. La conversión de la polimerización también se siguió por calorimetría. El coeficiente de transferencia de calor se calculó mediante el método integral, en la zona de disminución de temperatura (es decir cuando la reacción ya había terminado), obteniendo un valor de $U = 3.27 \times 10^{-2} \text{ kJ K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. El área de transferencia de calor fue: $A=2.35 \times 10^{-2} \text{ m}^2$.

La Figura 22 compara la temperatura experimental con la temperatura calculada con los datos de conversión obtenidos con espectroscopia Raman. Para ajustar los datos de la Figura 22, se usó un programa matemático de computadora para el ajuste de la ecuación 5.1.2.1 empleando los datos de temperatura del experimento

adiabático, se ajustó únicamente la energía de activación obteniendo un valor de $52.152 \text{ kJ mol}^{-1}$, mismo que es consistente ya que se espera que con el uso de un sistema de iniciación redox se reduzca la energía de activación.

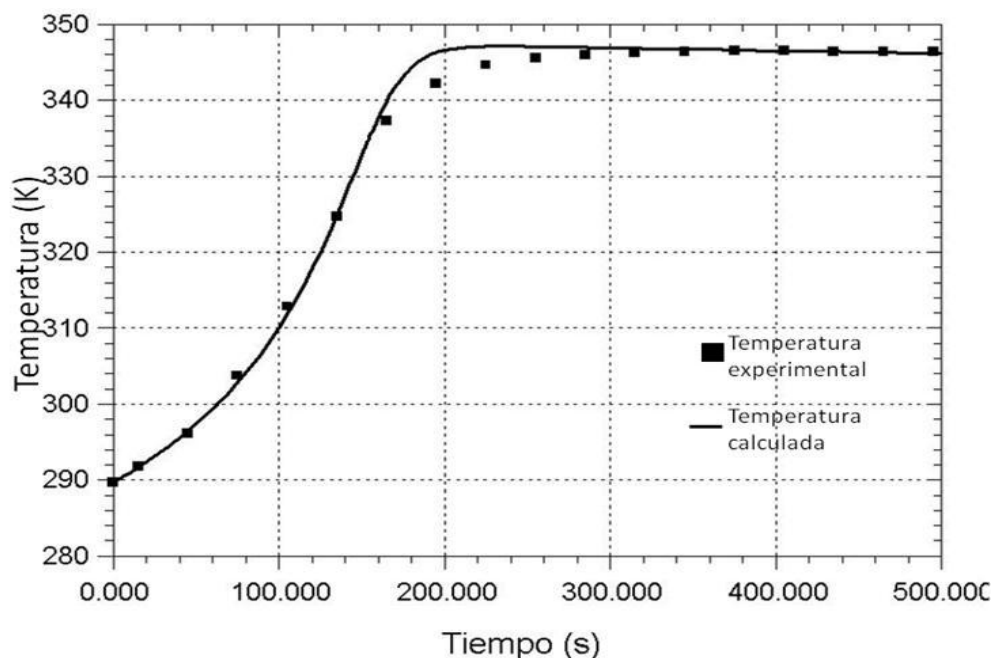


Figura 22. Comparación de la temperatura experimental con la temperatura calculada con los datos de conversión monitoreada con Raman.

5.3 Composición de copolímeros de MMA-S, BuA-S y MMA-BuA.

Para determinar la composición de los copolímeros de MMA-S, BuA-S y MMA-BuA, se construyeron curvas de calibración con el cociente de las bandas a $1000/810 \text{ cm}^{-1}$ y $1000/1450 \text{ cm}^{-1}$ para el copolímero de MMA-S; $1000/1450$ para el copolímero de BuA-S y finalmente, los cocientes a $813/850 \text{ cm}^{-1}$ y $813/1450 \text{ cm}^{-1}$ para el copolímero de MMA-BuA a diferentes concentraciones de los homopolímeros en la carga. Las Figuras 23-27 muestran el comportamiento del cociente de las bandas monitoreadas mientras aumenta la concentración de uno de los monómeros en el copolímero en la carga. Todas las bandas analizadas cambiaron con la composición, pero, su decremento o incremento fue

directamente proporcional al cambio en la composición. Todas las bandas que se usaron fueron bandas con intensidades fuertes y aparecían en todos los espectros de las diferentes composiciones de los copolímeros. Las bandas con intensidades débiles, como la debida a la tensión del grupo carbonilo en los copolímeros de MMA-S y BuA-S a 1725 cm^{-1} , se omitieron debido a que a concentraciones altas (80-90%) de estireno estas bandas desaparecen.

En los copolímeros de MMA-S la banda a 1000 cm^{-1} , debida a la expansión-contracción del anillo aromático, estuvo presente en todas las composiciones siempre como una banda con intensidad fuerte. Por esta razón, se usó como estándar interno y medir las intensidades relativas de las bandas a 1450 cm^{-1} , debida a la deformación del CH_2 , y 810 cm^{-1} debida a la tensión del CC_4 , para cada por ciento en peso de MMA en la carga del copolímero. Como se puede ver en las Figuras 23 y 24 el comportamiento de los cocientes de las bandas conforme el por ciento de MMA aumenta es lineal, lo cual es de esperarse ya que la intensidad de las bandas en los espectros Raman es directamente proporcional a la concentración de la sustancia a analizar, como se mencionó anteriormente.

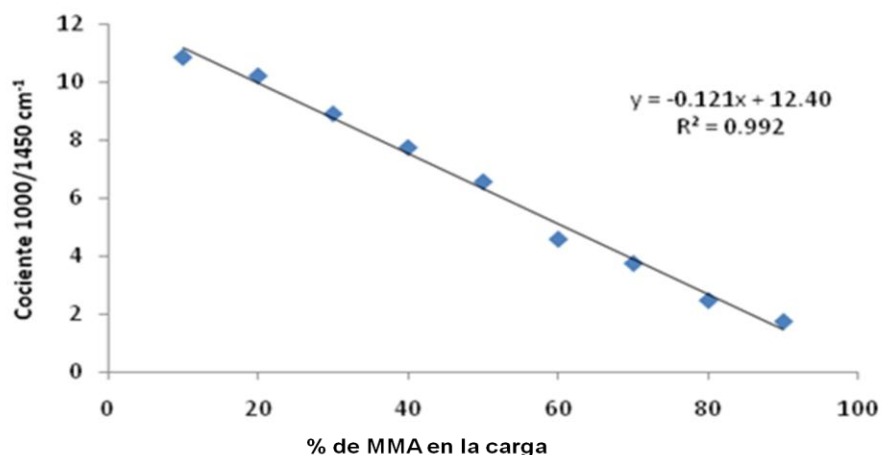


Figura 23. Composición del copolímero de MMA-S con respecto al % MMA usando el cociente de las bandas $1000/1450\text{ cm}^{-1}$.

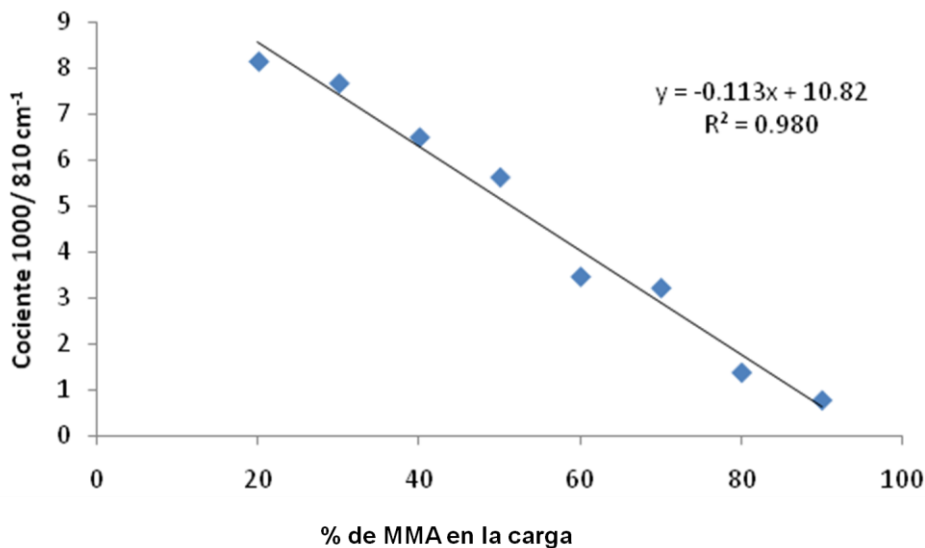


Figura 24. Composición del copolímero de MMA–S con respecto al % MMA usando el cociente de las bandas 1000/810 cm⁻¹.

En el caso de los copolímeros de BuA–S, también se usó la banda a 1000 cm⁻¹ del estireno como estándar interno ya que también su intensidad es fuerte en todas las concentraciones de los copolímeros de BuA–S analizados. Se usó la intensidad relativa de la banda a 1450 cm⁻¹ para crear la curva de calibración de la composición del copolímero que se muestra en la Figura 25.

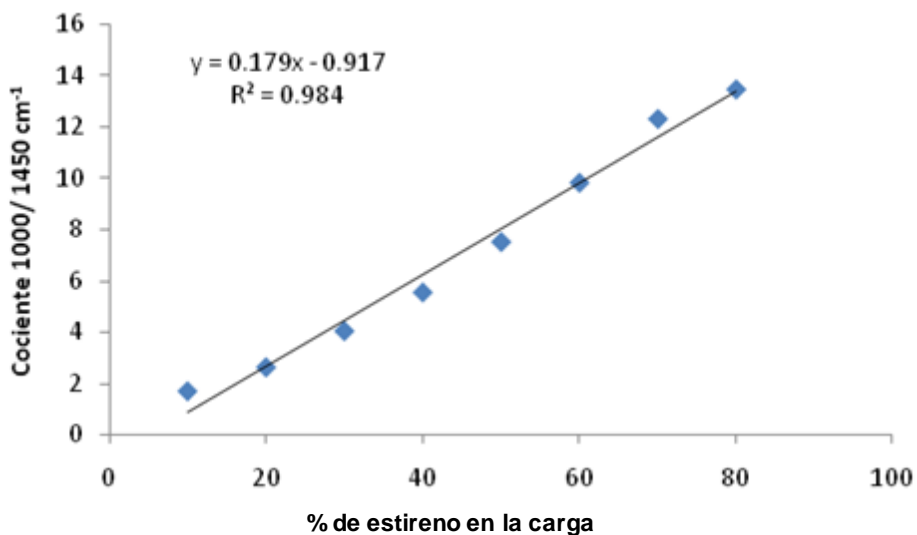


Figura 25. Composición del copolímero de BuA–S con respecto al % S usando el cociente de las bandas 1000/1450 cm⁻¹.

Finalmente las Figuras 26 y 27 muestran las curvas de calibración para determinar la composición del copolímero MMA–BuA utilizando la banda a 813 cm^{-1} debida a la vibración del CC_4 como estándar interno y las intensidades relativas de las bandas a 850 y 1450 cm^{-1} .

Todas las curvas de calibración hechas, pueden ser usadas en la industria para caracterizar los copolímeros o para el control de calidad. También se pueden usar las bandas como, y otras debidas al solvente, en el seguimiento de las reacciones de copolimerización de los diferentes copolímeros analizados en este trabajo.

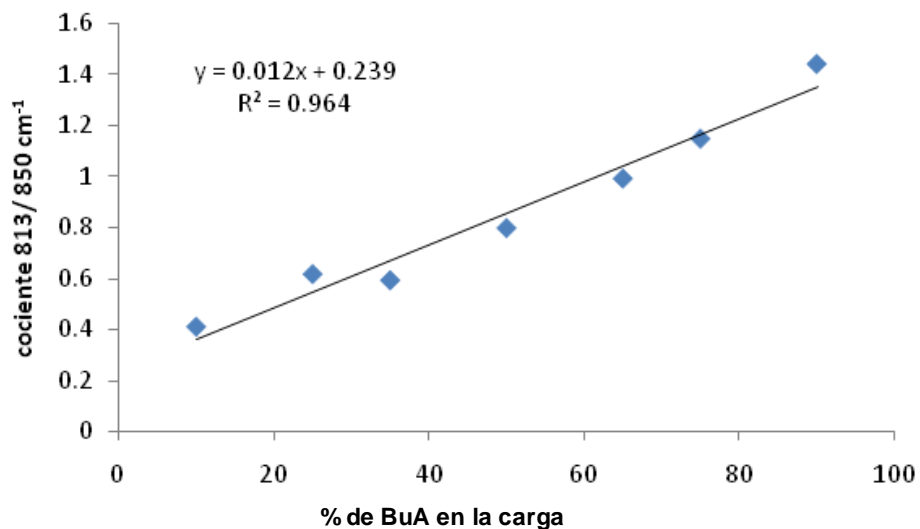


Figura 26. Composición del copolímero de MMA–BuA con respecto al % BuA usando el cociente de las bandas $813/850\text{ cm}^{-1}$.

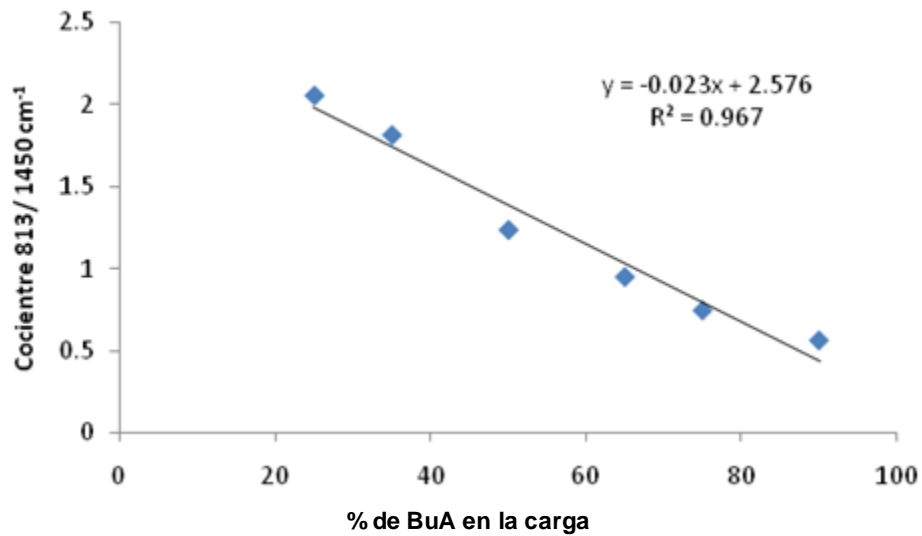


Figura 27. Composición del copolímero de MMA/BuA con respecto al % BuA usando el cociente de las bandas 813/1450 cm⁻¹.

Cabe señalar que a causa de la forma en la que se realizaron las copolimerizaciones, puede haber cierta porción de los homopolímeros que no hayan copolimerizado y que únicamente hayan polimerizado para formar una mezcla de polímeros. Con la espectroscopia Raman no se puede diferenciar entre una mezcla de polímeros y copolímeros –esta distinción entre mezcla y copolímero se tendría que realizar mediante resonancia magnética nuclear o calorimetría diferencial de barrido–; Sin embargo, independientemente de que se haya formado copolímero o no, se está cuantificando la desaparición (o aparición) de determinados grupos funcionales al final de la reacción a determinadas concentraciones para medir la composición y no importa si se haya formado un copolímero o una mezcla ya que el espectro Raman de ambos es el mismo.

5.4 Base de datos. Espectros de monómeros, polímeros e iniciadores.

En esta base de datos se muestran los diferentes espectros de los polímeros, monómeros e iniciadores que se encuentran en el laboratorio de reactores de polimerización de la Facultad de Química de la UNAM con las asignaciones correspondientes de las vibraciones moleculares que ocasionan las bandas principales de cada espectro que se reportan en la literatura. También se muestran las condiciones a las que fueron adquiridos los espectros Raman.

La intensidad de la dispersión Raman está descrita por la siguiente ecuación (Smith y Dent, 2005):

$$I = kl\alpha^2\nu_0^4$$

donde k agrupa constantes tales como la velocidad de la luz, l es la potencia del laser, ν_0 es la frecuencia de la radiación que incide en la molécula (frecuencia del laser) y α es la polarizabilidad de los electrones en la molécula. De la ecuación anterior, sólo existen dos variables, ν_0 y l , que pueden ser manipuladas por el espectroscopista para la toma de un espectro. Este espectrómetro Raman posee una fuente de excitación con una longitud de onda de 785 nm ($\nu_0 = 3.8 * 10^{14} \text{ s}^{-1}$), por lo que la potencia l es la única variable que queda por manipular para mejorar la intensidad del espectro.

También puede incrementarse el tiempo de adquisición y el número de convoluciones para incrementar el cociente Señal/Ruido y mejorar el espectro.

Este espectrómetro Raman fue calibrado usando los números de onda del espectro del hexano. Los diferentes métodos de calibración se describen en el libro de E. Smith y G. Dent (2005)

Espectro Raman del polietilen tereftalato (PET).

La Figura 28 muestra el espectro del PET, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 4 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 5. La banda en 1733 cm^{-1} que pertenece al grupo funcional C=O es usada para distinguir entre PET amorfo del PET cristalino, siendo esta banda notablemente más ancha en el PET amorfo que en el PET cristalino (Stuart, 1996).

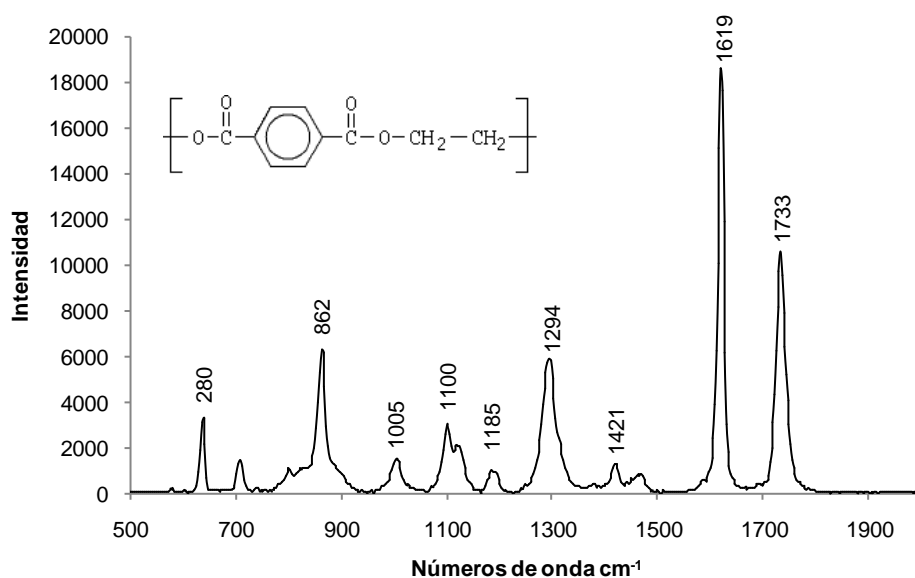


Figura 28 . Espectro del PET.

Tabla 4. Parámetros usados para la adquisición del espectro del PET.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de adquisición (s)
785	332	3

Tabla 5. Números de onda y grupos funcionales de las bandas del espectro del PET (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del PET reportado por Koeing (1992)).

Número de onda (cm-1)	Grupo funcional
1294	$\nu^1(\text{C-O})$
1733 y 1100	$\nu(\text{C=O})$
1619, 862 y 280	Grupo fenilo
1005	$\nu(\text{OCH}_2)$

¹ ν (stretching)= tensión

Espectros Raman de polietileno de alta densidad (PEAD) y polietileno de baja densidad (PEBD).

Las Figuras 29 y 30 muestran el espectro del PEAD y PEBD, respectivamente, las condiciones a las que fueron adquiridos se especifican en la Tabla 6 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 7. En el espectro del polietileno, la intensidad la banda a 1424 cm^{-1} (debida a la vibración de deformación del CH_2) sirve como una medida de la cantidad de material cristalino ortorrómbico presente, mientras que la banda a 1087 cm^{-1} se utiliza para medir el contenido de polímero amorfo (Xue, 1997; Stuart 1996).

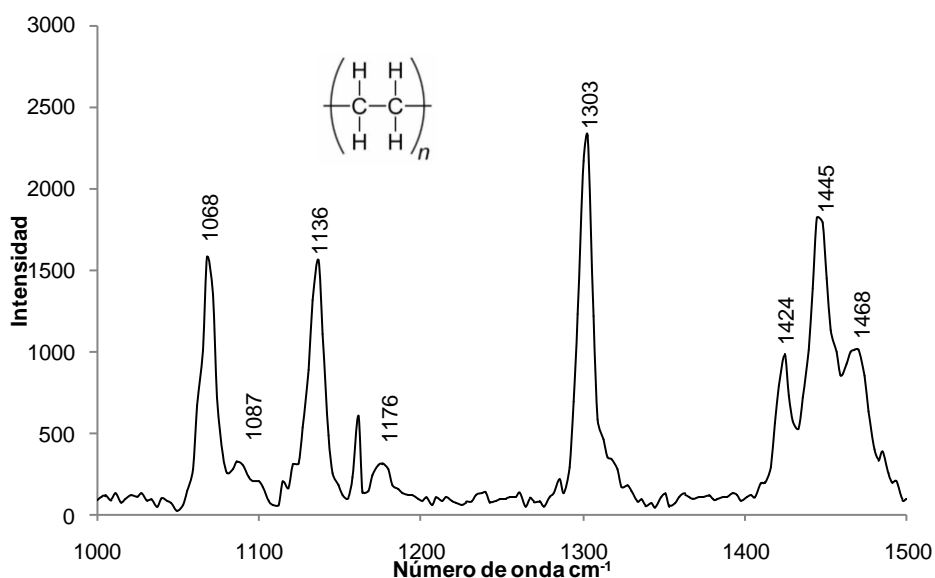


Figura 29. Espectro del PEAD.

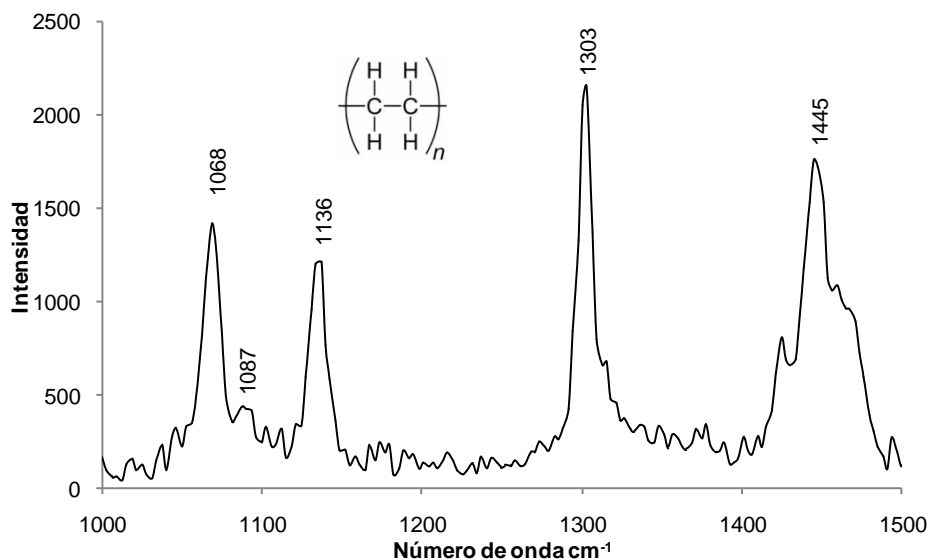


Figura 30. Espectro de Polietileno de Baja Densidad (PEBD).

Tabla 6. Parámetros usados para la adquisición de los espectros del PEAD y PEBD.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de adquisición (s)
785	332	10

Tabla 7. Números de onda y grupos funcionales de las bandas del PEAD y PEBD (las asignaciones fueron obtenidas comparando con los espectros del PEAD y PEBD reportados por Koenig (1992) y Joshi et al. (2006)).

Número de Onda (cm-1)	Grupo Funcional
1068	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1136	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1176	$\nu^2\text{CH}_2$
1303	$\nu^3(\text{CH}_2)$
1445	$\delta^4(\text{CH}_2)$
1424	δCH_2

² r (roking)= balanceo

³ t (twisting) =torsión

⁴ δ (bending)= deformación

Espectro Raman del policloruro de vinilo (PVC).

La Figura 31 muestra el espectro del PVC, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 8 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 9. El espectro puede tener una banda en 1740 cm^{-1} debida a la tensión del grupo funcional $\text{C}=\text{O}$ que representa el contenido del plastificante dioctilftalato (DOP) uno de muchos plastificantes que se utiliza en la formulación del PVC (Mura et al. 2000). El espectro aquí mostrado, sin embargo, no presenta esta banda debido a que este PVC no tiene DOP como plastificante.

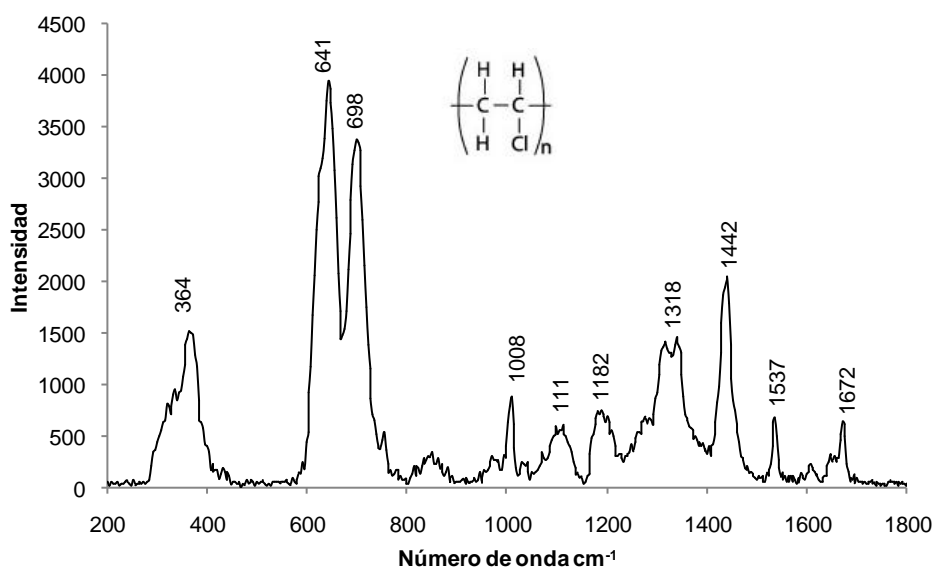


Figura 31. Espectro del PVC.

Tabla 8. Parámetros usados para la adquisición del espectro del PVC.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de adquisición (s)
785	330	10

Tabla 9. Números de onda y grupos funcionales de las bandas del espectro del PVC (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del PVC reportado por Mura et al. (2000) y Rusen et al. (2008)).

Número de Onda(cm^{-1})	Grupo Funcional
610-700	$\nu(\text{C-Cl})$
1442	$\delta(\text{CH}_2)$

Espectro Raman del polipropileno (PP).

La Figura 32 muestra el espectro del PP, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 10 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 11.

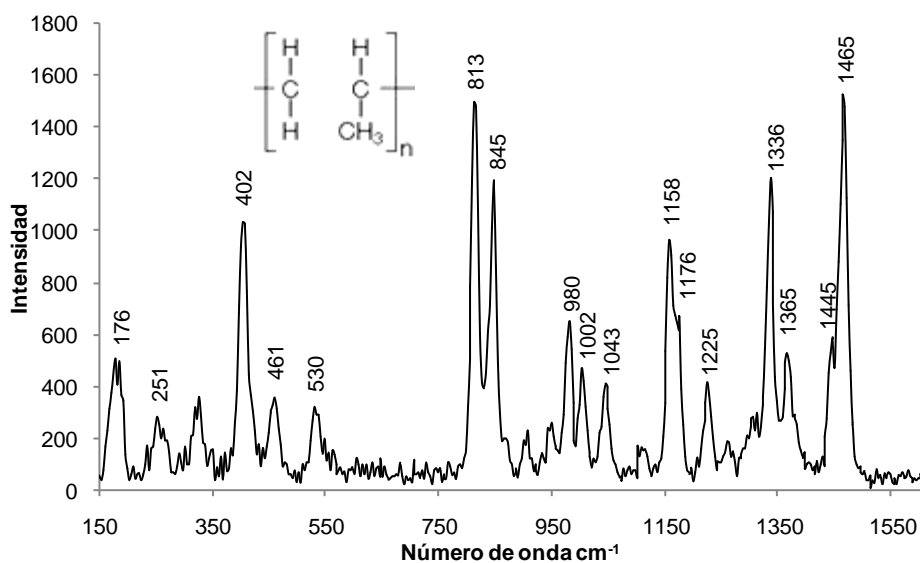


Figura 32. Espectro del PP.

Tabla 10. Parámetros usados para la adquisición del espectro del PP.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	1

Tabla 11. Números de onda y grupos funcionales de las bandas del espectro del PP (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del PP reportado por Nielsen et al. (2002)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
813	r(CH ₂), v(C-C)
845	r(CH ₂)
980	r(CH ₃), v(C-C)
1002	r(CH ₃)
1156	v(C-C), δ(CH)
1176	v(C-C), r(CH ₃), w(C-C)
1225	t(CH ₂), w ₅ (CH), v(C-C)
1445	δ(CH)
1465	δ(CH)

⁵ w (wagging) = cabeceo

Espectro Raman del poliestireno (PS).

La Figura 33 muestra el espectro del PS, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 12 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 13.

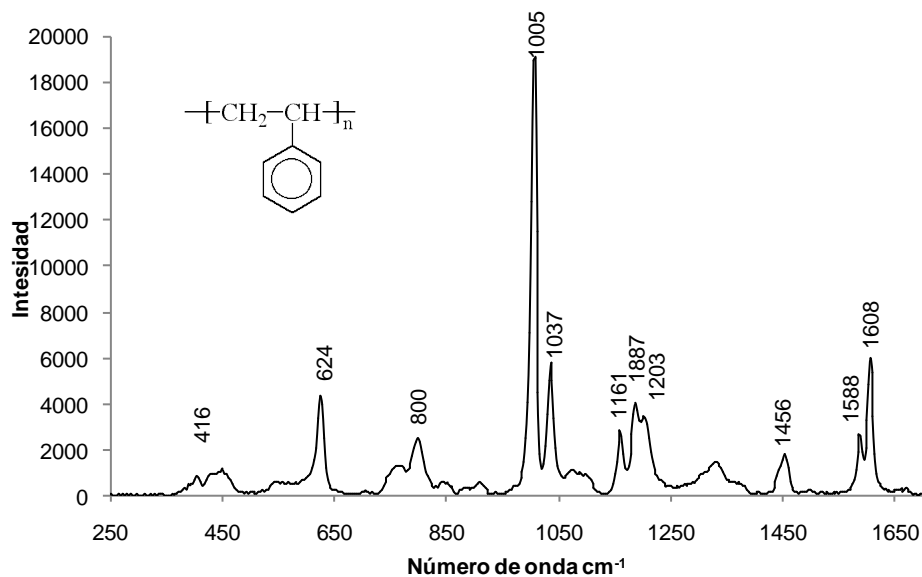


Figura 33. Espectro de Poliestireno (PS).

Tabla 12. Parámetros usados para la adquisición del espectro de PS.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	330	2

Tabla 13. Números de onda y grupos funcionales de las bandas del espectro de PS (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del PS reportado por Joshi et al. (2006) y Pepers (2004)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1030	δ (CH) en el plano
1005	RBM ⁶ + δ (CH) fuera del plano
1608	ARS ⁷
1154	δ (CH) en el plano
1181	δ (CH) en el plano
1198	δ (CH) en el plano

⁶ RBM (ring-breathing mode)= expansión y contracción del anillo aromático.

⁷ARS(aromatic ring stretching vibration)= tensión del grupo fenilo.

Espectro Raman del monómero de estireno.

La Figura 34 muestra el espectro del estireno, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 14 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 15. Se puede observar las similitudes que tiene con los espectros del poliestireno y divinilbenceno (Figura 33 y 35).

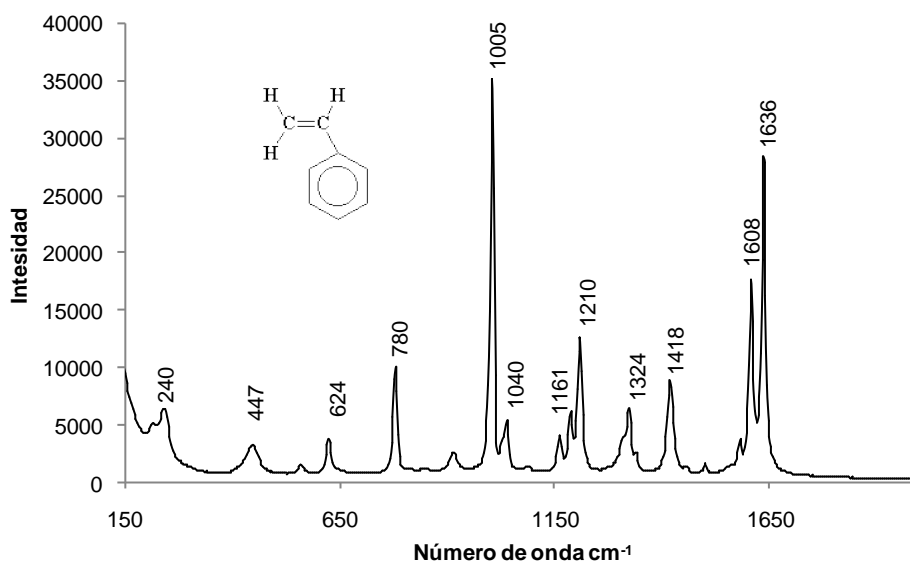


Figura 34. Espectro del Monómero de Estireno.

Tabla 14. Parámetros usados para la adquisición del espectro del monómero de estireno.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	1

Tabla 15. Números de onda y grupos funcionales del monómero de estireno (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del estireno reportado por Joshi et al. (2006) y Pepers (2004)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1040	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1005	RBM + $\delta(\text{CH})$ fuera del plano
1608	ARS
1154	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1181	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1198	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1636	$\nu(\text{C}=\text{C})$

Espectro Raman del divinilbenceno.

La Figura 35 muestra el espectro del divinilbenceno, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 16 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 17. Se puede observar la similitud que tiene con el espectro de la molécula del estireno (Figura 34). Especialmente el cociente de las bandas $1005/1636\text{ cm}^{-1}$ en el estireno es el doble que en el divinilbenceno, siendo 1.19 y 0.61, respectivamente.

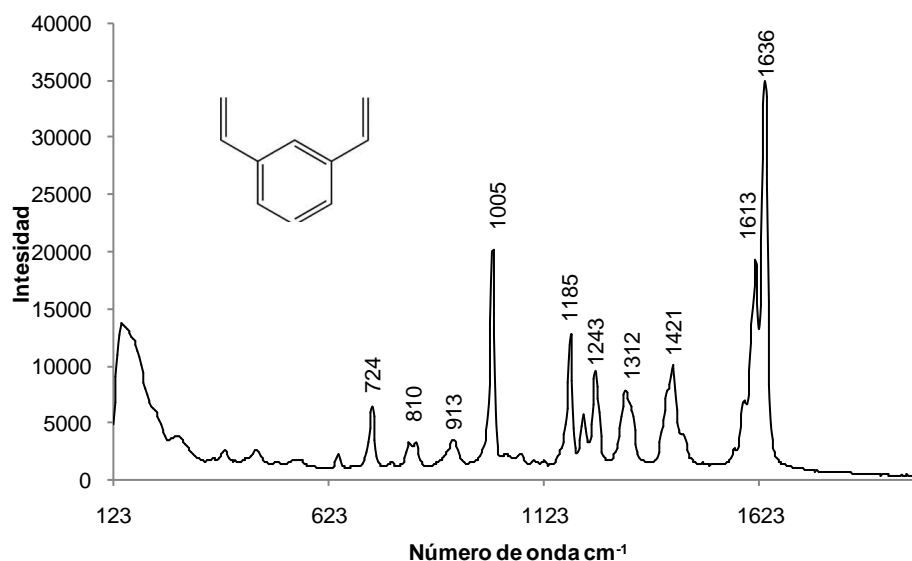


Figura 35. Espectro del divinilbenceno.

Tabla16. Parámetros usados para la adquisición del espectro del divinilbenceno.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	3

Tabla 17. Números de onda y grupos funcionales del divinilbenceno, se obtuvieron de comparar el espectro de estireno de la Figura 34.

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1005	RBM + $\delta(\text{CH})$ fuera del plano
1613	ARS
1185	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1216	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1243	$\delta(\text{CH})$ en el plano
1636	$\nu(\text{C}=\text{C})$

Espectro Raman del acrilato de butilo (BuA).

La Figura 36 muestra el espectro del BuA, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 18 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 19. Aquí, las asignaciones de las bandas del acrilato de butilo se hicieron comparando con bandas del polimetacrilato de metilo (Tabla 21), debido a la semejanza en ambas moléculas.

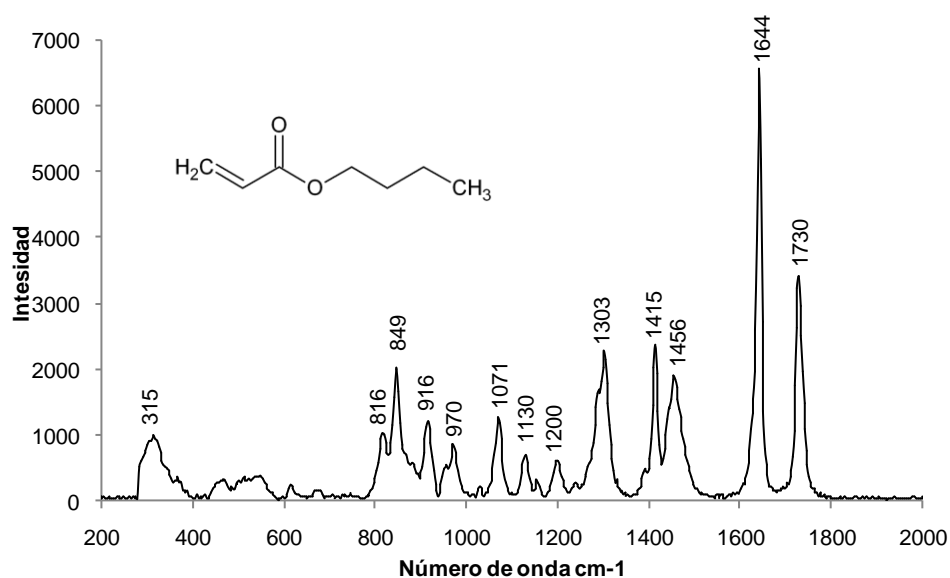


Figura 36. Espectro del BuA.

Tabla 18. Parámetros usados para la adquisición del espectro del BuA.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	1

Tabla 19. Números de onda y grupos funcionales del BuA (las asignaciones de las bandas del BuA se determinaron comparando con bandas del PMMA (Tabla 21), debido a la semejanza en ambas moléculas).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1644	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1730	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1456	$\delta(\text{CH}_2)$

Espectro Raman del polimetacrilato de metilo (PMMA).

La Figura 37 muestra el espectro del PMMA, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 20 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 21.

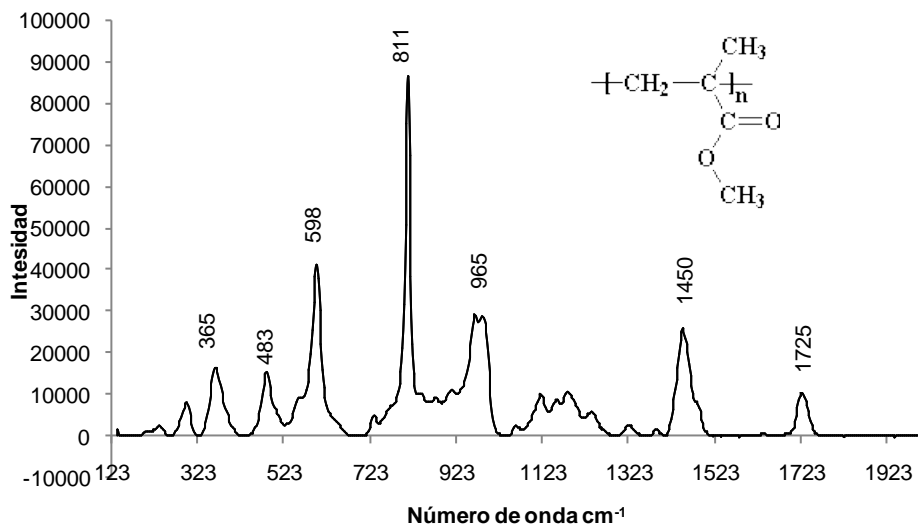


Figura 37. Espectro de PMMA.

Tabla 20. Parámetros usados para la adquisición del espectro del PMMA

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	1

Tabla 21. Números de onda y grupos funcionales del PMMA (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del PMMA reportado por Ren et al. (2000)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1725	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1450	$\delta(\text{CH}_2)$
1991-1964	$\nu(\text{C}-\text{C})$
811	$\nu(\text{CC}_4)$
596	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ en el plano

Espectro Raman del acetato de vinilo (VAc).

La Figura 38 muestra el espectro del VAc, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 22 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 23.

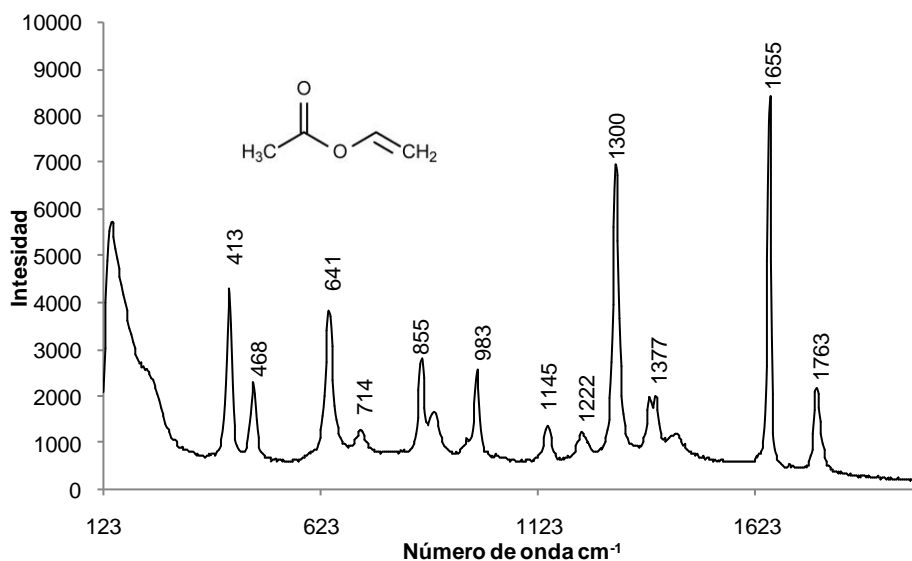


Figura 38. Espectro del VAc.

Tabla 22. Parámetros usados para la adquisición del espectro del VAc.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	1

Tabla 23. Números de onda y grupos funcionales del VAc (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del VAc reportado por Özpozan et al. (1997)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1300	$\delta(-CH_2=)$
1655	$\nu(C=C)$
1758	$\nu(C=O)$
2942	$\nu(CH_3)$
3049	$\nu(CH_2)$

Espectro Raman del acrilonitrilo (AN).

La Figura 39 muestra el espectro del AN, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 24 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 25.

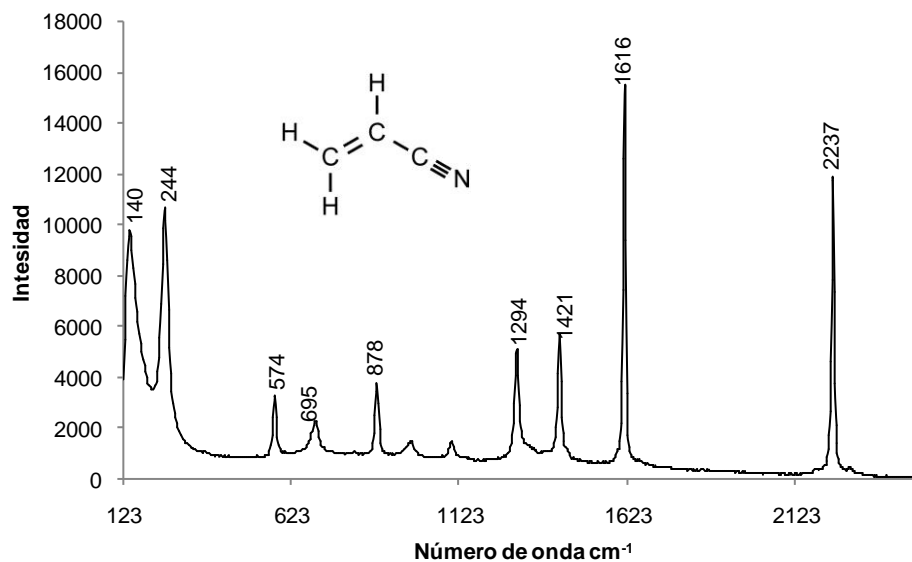


Figura 39. Espectro del AN.

Tabla 24. Parámetros usados para la adquisición del espectro del AN.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	1

Tabla 25. Números de onda y grupos funcionales del AN (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del AN reportado por Hergeth y Codlla (1994)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
2237	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1616	$\nu(\text{C}=\text{C})$

Espectro Raman del persulfato de amonio.

La Figura 40 muestra el espectro del AN, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 26 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 27.

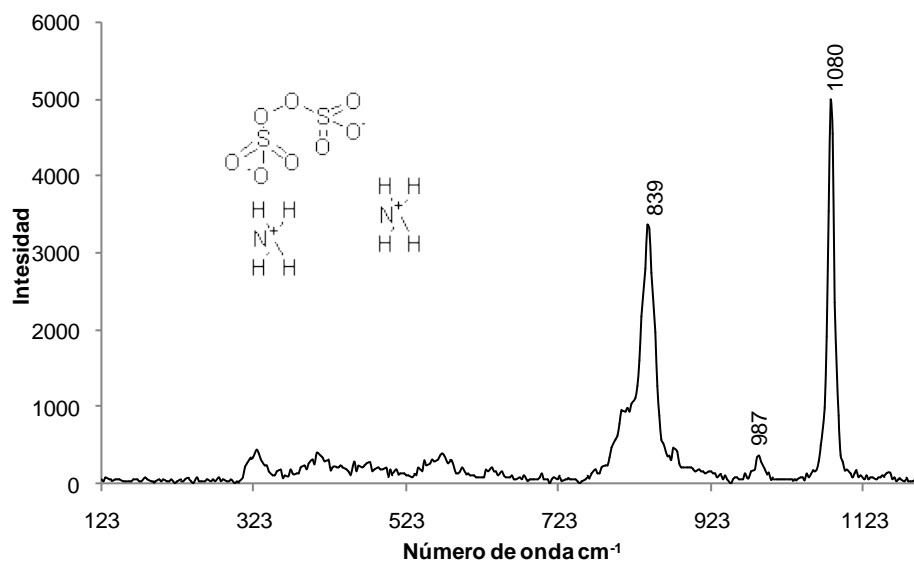


Figura 40. Espectro del Persulfato de Amonio (APS).

Tabla 26. Parámetros usados para la adquisición del espectro del persulfato de amonio.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	5

Tabla 27. Números de onda y grupos funcionales del persulfato de amonio (las asignaciones fueron obtenidas de las tablas de frecuencias de grupos de Raman de Socrates (2001)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
839	N-H
1080	SO ₂

Espectro Raman de acrilamida.

La Figura 41 muestra el espectro de la acrilamida, las condiciones a las que fue adquirido se especifican en la Tabla 28 y las asignaciones de las bandas principales se muestran en la Tabla 29.

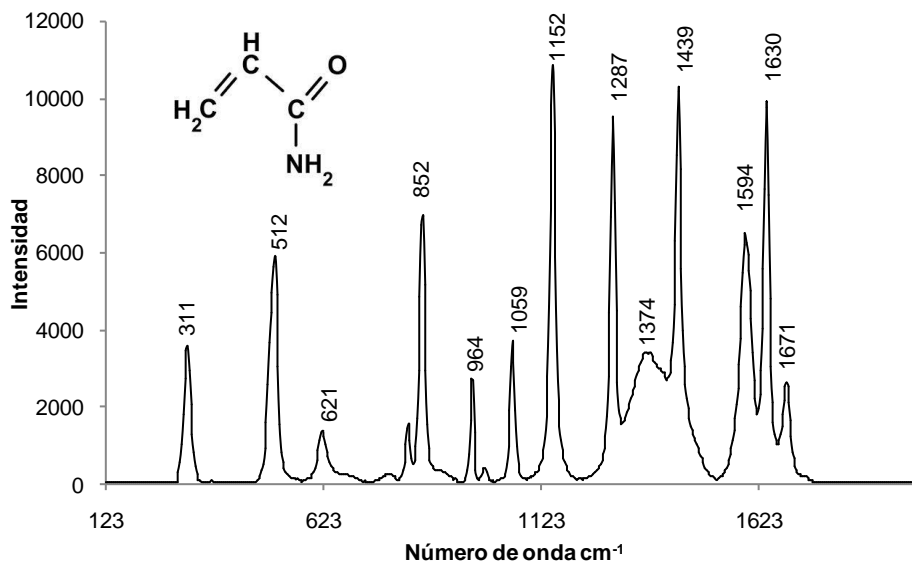


Figura 41. Espectro de Acrilamida tomado dentro de una celda de vidrio. La banda ancha en 1374 cm^{-1} se debe a la interferencia del vidrio.

Tabla 28. Parámetros usados para la adquisición del espectro de acrilamida.

Longitud del laser (nm)	Potencia del laser (mW)	Tiempo de integración (s)
785	332	5

Tabla 29. Números de onda y grupos funcionales de acrilamida (las asignaciones fueron obtenidas comparando con el espectro del estireno reportado por Jallapuram et al. (2008) Goheen et al. (2006)).

Número de Onda(cm-1)	Grupo Funcional
1671	$\nu(\text{C-O})$ amida I
1630	$\nu(\text{C=C})$
1594	$\delta(\text{NH}_2)$ de tijera
1439	$\nu(\text{C-C})$
1287	$\delta(\text{C-H})$ en el plano
1152	$r(\text{NH}_2)$
852	C-C, C-O y C-N
512	deformación de la cadena
311	deformación de la cadena

Conclusiones.

La técnica de gravimetría utilizada anteriormente en el trabajo experimental de mis compañeros –quienes han trabajado en el laboratorio de reactores de polimerización de la Facultad de Química usándola, para el seguimiento de las reacciones de polimerización– es una técnica que tiene varias desventajas: (i) puede ser necesario preparar muestras para su análisis (como en el seguimiento de la polimerización de acrilamida en solución), (ii) a bajas conversiones la gravimetría es muy imprecisa mientras que la espectroscopia Raman no y (iii) existe error en las mediciones, ya que en el tiempo que transcurre cuando se toma la muestra del reactor y se inhibe la reacción el monómero continua reaccionando; este error se incrementa cuando la rapidez de polimerización llega a su máximo. Por lo tanto, la implementación de la espectroscopia Raman en el laboratorio es muy valiosa para el seguimiento de las polimerizaciones porque evita los problemas mencionados anteriormente. Además, permitirá monitorear reacciones de polimerización y copolimerización en línea a través de la pared de vidrio de un reactor con una mirilla adaptada a él. Así, será posible medir la conversión de los monómeros en tiempo real con una precisión muy alta y ahorrar mucho tiempo ya que no se necesita preparar muestras para su análisis.

En la polimerización de acrilamida en solución acuosa a conversiones altas en la polimerización se pueden tener errores altos debido a que la concentración del monómero es muy pequeña y la señal debida al doble enlace es muy débil. Por este motivo se utilizaron los valores de conversión menores al 80% para el cálculo de los parámetros cinéticos. A condiciones isotérmicas se obtuvo un valor de la

energía de activación global de $71.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ cuyo valor se compara favorablemente con los reportados de 76.3 kJ mol^{-1} (Thomson, 1986) y 72.0 kJ mol^{-1} (Capek et al., 2008), el valor del pre-factor de Arrhenius global obtenido fue de $1.15 \times 10^8 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$. A condiciones cuasi-adiabáticas hubo un abatimiento en la energía de activación global debido a la adición del catalizador sulfato ferroso y el par redox utilizado. El valor obtenido fue $52.152 \text{ kJ mol}^{-1}$. No se tuvieron problemas debidas con la fluorescencia.

Las curvas de calibración de los copolímeros muestran un comportamiento lineal con respecto a la composición. Estas curvas de calibración pueden emplearse para caracterizar los copolímeros en la industria o para el control de calidad. También se pueden usar las bandas que se usaron para hacer las curvas de calibración para el seguimiento en línea de las reacciones de copolimerización de cada copolímero analizado.

Aunque la espectroscopia Raman se ha empleado menos que la espectroscopia IR y puede haber menos información en Raman que en IR, no fue muy difícil encontrar los espectros de referencia para la identificación de las bandas de los polímeros que se eligieron para la base de datos.

Trabajo Futuro

En un trabajo futuro la técnica de espectroscopia Raman podrá ser aplicada en el seguimiento de homopolimerizaciones y copolimerizaciones de varios sistemas como en emulsión, solución, microemulsión, etc. Se podrán estudiar los efectos que tengan la temperatura, concentración inicial de iniciador y concentración de monómeros en la cinética de dichas polimerizaciones. Con los resultados se podrán crear modelos de cinéticas de polimerización y copolimerización, o comprobar los ya existentes. Las curvas de calibración necesarias para determinar la composición de copolímeros sintetizados en el laboratorio y el seguimiento de las reacciones también podrán llevarse a cabo. Podrán realizarse el análisis del grado de cristalinidad en los polímeros y continuar incrementando la base de datos de espectros de polímeros, monómeros y solventes que servirán de referencia para estudios posteriores.

Referencias.

1. Capek, I., Fialová, L., Berek, D., On the Kinetics of Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide, Designed Monomers and Polymers, 11 (2008), pp. 123-137.
2. Cotton, F. A., Chemical Application of Group Theory. 3rd ed., Wiley Interscience, Canada (1990).
3. Das, R. S., Agrawal, Y.K., Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications, *Vibrational Spectroscopy*, 57 (2011), pp.163-176.
4. Ellis, G., Sanchez, A., Hendra, P.J., Willis, H.A., Chalmers, J.M., Eaves, J.G., Gaskin W.F. y Kruger, K.N., Fourier transform vibrational spectroscopy in the study of poly (aryl ether sulphone), poly (aryl ether ether sulphone) and their copolymers, *Journal of Molecular Structure*, 247 (1991), pp. 385-395.
5. Feng, L., Simon, K. Y., Characterization of Styrene Polymerization in Microemulsions by Raman Spectroscopy, *Colloid and Surfaces*, 53 (1991), pp 349-361.
6. Fonseca G. E., Dubé M. A., Penlidis A., A critical overview of sensors for monitoring polymerizations, *Macromolecular Reaction Engineering*, 3 (2009), pp. 327-373.
7. Goheen, S. C., Saunders R. M., Harvey S. D. y Olsen P. C., Raman spectroscopy of 2-hydroxyethyl methacrylate-acrylamide copolymer using gamma irradiation for cross-linking, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (2006), pp. 1248–1256.

8. Hergeth, W.-D. and Codlla, P. J., Monomers in Polymer Dispersions. Part IV: Partition of Acrylonitrile in Rubber Latex as Studied by Raman Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 48 (1994), pp. 900-903.
9. Hergeth, W.-D., Raman scattering on polymeric dispersions, *Chemical Engineering & Technology*, 21 (1998), pp. 647-651.
10. Jallapuram, R., Naydenova I., Byrne H. J., Martin S., Howard R., Toal V., Raman spectroscopy for the characterization of the polymerization rate in an acrylamide-based photopolymer, *Applied Optics*, 47 (2008), pp.206-212.
11. Joshi, J., Lehman, R. and Hall, G. S., Insight into the Molecular Arrangement of High-Density Polyethylene Polymer Chains in Blends of Polystyrene/High-Density Polyethylene from Differential Scanning Calorimetry and Raman Techniques, *Applied Spectroscopy*, 60 (2006), pp. 483-489.
12. Koenig, J. L., *Spectroscopy of Polymers*. ACS, Washington (1992).
13. Larkin, P. J., *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, USA (2011).
14. McCaffery, T.R., Durant, Y.G., Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002), pp 1507-1515.
15. McCreery, R. L., *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Third Ed., John Wiley & Sons, New York (2000).
16. Melveger, A.J., Laser-Raman study of crystallinity changes in poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science, Part A-2*, 10 (1972), pp. 317-322.

17. Mura, C., Yarwood J., Swart R., Hodge D., Raman microscopic studies of the distribution fungicide fluoroalprazolam in plasticized PVC films, *Polymer*, 41 (2000) pp.8659-8671.
18. Nielsen, A.S., Batchelder D.N., Pyrz R., Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy, *Polymer*, 43 (2002) , pp. 2671-2676.
19. Odian, G., Principles of Polymerization, 4th ed., Wiley Interscience, New York (2004).
20. Özpozan, T., Schrader, B., Keller, S., Monitoring of the polymerization of vinylacetate by near IR FT Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 53 (1997), pp. 1-7.
21. Pepers M., On-line and Monitoring and control of Copolymerizations. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Holland, (2004).
22. Ren, Y., Matsushita, A., Matsukawa, K., Inoue, H., Minami, Y., Noda, I., Ozaki, Y., Two-dimensional Fourier-transform-Raman and near-infrared correlation spectroscopy studies of poly(methyl methacrylate) blends: 2. Partially miscible blends of poly(methyl methacrylate) and poly(4-vinylphenol), *Vibrational Spectroscopy*, 23 (2000), pp. 207-218.
23. Rusen, E., Marculescu, B., Butac, L., Preda, N., Mihut, L., The Synthesis and Characterization of Poly Vinyl Chloride Chemically Modified With C₆₀, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 16 (2008), pp 178-185.
24. Skoog, D. A., Crouch, S. R., Holler, F. J., Principios de Análisis Instrumental, sexta edición, Cengage Learning, México, D.F., (2008).
25. Smith, E., Dent G., Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. John Weley & Sons, England (2005).

26. Socrates, G., Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, third ed., John Wiley & Sons, New York (2001).
27. Stuart B.H., Polymer crystallinity studied using Raman spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 10 (1996), pp. 79-87.
28. Stuart, B.H., A Fourier transform Raman spectroscopy study of the crystallization behavior of a poly(ether ether ketone)/poly(ethersulphone) blend, *Spectrochimica Acta Part A*, 53 (1) (1997), pp. 107-110.
29. Thomson, R. A. M., A kinetic study of the adiabatic polymerization of acrylamide, *Journal of Chemical Education*, 63 (1986), pp. 362-364.
30. van den Brink, M., Pepers, M., van Herk, A. M., German, A. L., Emulsion (Co) Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate Monitored by On-line Raman Spectroscopy, *Macromolecular Symposia*, 150 (2000), pp. 121-126.
31. Yu, X., Zhang, Y., Wu, Z., Tang, X. y Jiang, B., Study on the compatibility of the blend of poly(aryl ether ether ketone) with poly(aryl ether sulphone), *Journal of Applied Polymer Science*, 37 (1990), pp. 2649-2654.
32. Xue, G., Fourier transform Raman spectroscopy and its applications for the analysis of polymeric materials, *Progress in Polymeric Science*, 22 (1997), pp. 313-406.

Apéndice I. Dificultades en el seguimiento de la polimerización de acrilamida en solución.

A lo largo del trabajo experimental de las reacciones de polimerización de acrilamida en solución se tuvieron los siguientes problemas: (i) las polimerizaciones no se pudieron llevar a cabo en reactores de vidrio de 500 ml ya que la distancia entre la pared interna y la pared externa de la chaqueta de reactor era muy grande (aproximadamente 3 cm) y el punto de enfoque del laser no llegaba a la mezcla de reacción. Por este motivo, la polimerización de acrilamida se llevó a una escala menor dentro de celdas de vidrio con capacidad de 3 ml. (ii) otra dificultad fue como mantener la temperatura constante en la celda de vidrio, para resolver esta dificultad se mandó a construir una la cuba de temperatura constante la cual soporta a la celda y por un costado de la celda se puede colocar la sonda del espectrómetro Raman. (iii) finalmente, debido a que las reacciones de polimerización son muy exotérmicas, se tuvo problemas con el control de la temperatura en las reacciones a condiciones isotérmicas. Se ajustaron las concentraciones iniciales del iniciador y monómero para que la rapidez de intercambio de calor con la cuba fuera el óptimo para mantener la temperatura constante.