



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Ж EVALUACIÓN Y APLICACIONES DEL ESTRÉS
ULTRASÓNICO COMO UNA ALTERNATIVA DE
RECICLAJE PARA RESIDUOS DE POLIESTIRENO Ж

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

L I C E N C I A D O E N

Q U Í M I C A I N D U S T R I A L

P R E S E N T A :

A R T U R O L Ó P E Z P É R E Z

ASESOR: M. EN C. Q. GERARDO CEDILLO VALVERDE.
CO-ASESOR: M. EN C. E. I. DE M. SALVADOR LÓPEZ MORALES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Evaluación y Aplicaciones del Estrés Ultrasónico como una Alternativa de Reciclaje para Residuos de Poliestireno.

Que presenta el pasante: Arturo López Pérez
Con número de cuenta: 308337428 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Junio de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano	
VOCAL	M en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
SECRETARIO	M. en C.Q. Gerardo Cedillo Valverde	
1er. SUPLENTE	Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez	
2do. SUPLENTE	Dr. Fernando Ortega Jiménez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

Доверяй, но проверяй...

*Gelmişler, geçmişler, kimler kimler!;
Ya seçmişler firarı, ya kalıp ısrarı;
Ya semah misali dönmüşler ışığa,
Ya şaşıp elden ele düşen pula...*

Her Şey Fani.

*¡Cuántos y cuántos, han venido, han pasado!;
Ya sea si han escogido el escape, o si han mantenido la insistencia;
Ya sea si han regresado a la luz siendo el ejemplo divino,
O si se han confundido por monedas que caen de mano en mano...*

Todo Es Mortal.

= Tevetoğulu, (2017, p. 6) =

Ж DEDICATORIA Ж

Se ha dedicado este ínfimo aporte a las ciencias exactas, a varios entes humanos que hubieron repercutido en la formación de un servidor.

Primero, a esas dos almas que unidas hicieron posible mi existencia. No fueron en vano, todo el tiempo, el cuidado, las palabras de aliento y las enseñanzas inculcadas que han permitido materializar este gran logro.

Otorgo asimismo, una dedicatoria trascendente a toda mi familia, por las vivencias, por el ánimo, por el buen ejemplo y por la constante fuerza que nos une.

A los hermanos de la vida, les dedico esta obra por toda la alegría, las risas, la camaradería; por las noches que no mueren, por las aventuras bien vividas y por las penas compartidas.

Y a todos aquellos humildes apasionados de la ciencia, que saben profundizar en lo que aman.

Arturo López Pérez

Ж AGRADECIMIENTOS Ж

*E*s, para quien suscribe, un gran placer y honor el poder reconocer el apoyo y la solidaridad que hubo sido brindada durante todo este largo camino en la vida académica y profesional.

A todos y cada uno de los profesores que verdaderamente sembraron con dedicación y entereza, su conocimiento y calidad humana;

A mis asesores, Gerardo Cedillo Valverde y Salvador López Morales, que hubieron otorgado su vasto saber, trabajo y consejos para concretar esta investigación; asimismo a Miguel Á. Canseco M., Juan García H., Hermilo Zarco G., Karla E. Reyes M., Alberto López V., Caín González S., Alejandro O. Pompa G., Juan M. García de León y Lázaro Huerta por su apoyo teórico y práctico;

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Dr. José I. Betancourt R. por permitir que fuese posible el desarrollo de esta investigación;

A mis sinodales, que amable y pacientemente, hubieron prestado su tiempo para la aprobación del presente documento;

A mi *alma máter*, por haberme permitido, nutrir mi mente en sus aulas;

Les ofrezco mi inmarcesible gratitud.

Y agradezco a Dios sobre todo, por permitir que sea ésta, mi realidad.

Arturo López Pérez

Ж PRÓLOGO Ж

*E*l presente trabajo de investigación que usted, lector, tiene en sus manos,

es el constructo científico que versará en las páginas venideras, sobre el reciclaje de residuos de *Poliestireno (PS)* (o comúnmente conocido como *Unicel®*) utilizando para ello el *Estrés Ultrasónico (EU)*. Éste último, consiste en una serie de vibraciones casi imperceptibles pero sumamente constantes que ejercen perturbaciones mecánicas y que a fuerza de la repetición, provocan cambios químicos en el material.

En un principio, los cambios ocurren a nivel molecular pero con el paso del tiempo y encontrándose el material bajo cierta frecuencia de vibraciones; lo cual provoca estrés mecanoquímico, es posible observar macroscópicamente los efectos de dicho fenómeno.

No todos los materiales son susceptibles a sufrir modificaciones significativas como consecuencia de la aplicación del *EU*, sin embargo, algunos polímeros como el *PS*, presentan rupturas y rearrreglos moleculares que permiten la degradación o modificación de sus moléculas, lo cual se refleja directamente en sus propiedades, permitiendo así, ser utilizado nuevamente. En la actualidad, la producción excesiva, la incorrecta disposición de residuos y los deficientes mecanismos y procedimientos de reciclaje del *PS* han provocado el aumento de la contaminación que éste genera, haciendo necesaria la búsqueda de nuevas alternativas que permitan la reducción, reutilización y creación de materiales nuevos a partir de sus desechos, lo cual brindará tentativamente, ventajas ambientales e industriales.

En esta investigación, para poder lograr tal objetivo, se ha empleado *PS* de desecho que sirvió como materia prima para la evaluación de los efectos de dos intensidades de *EU* sobre aquél y así poder medir el nivel de degradación que puede ser provocado en las cadenas poliméricas en función, principalmente, del tiempo e

intensidades de sonicación aplicados. Además, el medio de disolución empleado (solvente) hubo sido de suma importancia durante la aplicación del *EU* y en este trabajo se pretenderá otorgar también, una explicación sobre las ventajas y/o desventajas encontradas durante su uso.

Aunado a lo anterior, se pretendió encontrar aplicaciones para los residuos de *PS* mediante el uso de ondas ultrasónicas en solución que no sólo favorecieran su degradación sino su copolimerización y/o formación de compósitos en mezclas de *Poliestireno-Polimetilmetacrilato*, con la finalidad de crear un material totalmente reciclado, con propiedades diferentes a la de los polímeros individuales.

Finalmente se llevó a cabo la caracterización de todos los sistemas experimentales mediante pruebas de *Resonancia Magnética Nuclear*, *Viscosimetría*, *Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución*, *Calorimetría Diferencial de Barrido* y *Análisis Termogravimétrico*, de tal manera que pudiese ser posible la elucidación de algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros empleados así como de los materiales derivados.

En los siguientes capítulos se podrá escudriñar todo el proceso que hubo sido utilizado para llegar a las conclusiones postreras que sustentan este escrito y, sobre todo, el lector podrá vislumbrar la importancia y necesidad que hoy en día son cruciales para consolidar una alternativa que busca aportar una solución ante la problemática actual de contaminación polimérica.

Ж ÍNDICE Ж

Ж INTRODUCCIÓN Ж	12
CAPÍTULO 1- Ж ANTECEDENTES Ж	16
Antecedentes- Ж MARCO TEÓRICO Ж	17
1.0.- ψ <i>Mecánica de Ondas</i> ψ	17
1.1.- ϕ Clasificación ϕ	17
1.2.- ϕ Principio Físico ϕ	19
1.3.- ϕ El Sonido ϕ	21
2.0.- ψ <i>Estrés Ultrasónico</i> ψ	23
2.1.- ϕ Principio General ϕ	23
2.2.- ϕ Variables que Modifican los Efectos del Estrés Ultrasónico ϕ	25
2.3.- ϕ Aplicaciones del Estrés Ultrasónico ϕ	27
2.4.- ϕ Fuentes de Estrés Ultrasónico ϕ	29
3.0.- ψ <i>Polímeros</i> ψ	32
3.1.- ϕ Historia ϕ	33
3.2.- ϕ Clasificación ϕ	37
3.3.- ϕ Síntesis. Mecanismos de Reacción ϕ	45
3.4.- ϕ Estructura Química Polimérica. Tacticidad ϕ	56
3.5.- ϕ Situación Actual de la Contaminación Polimérica ϕ	63
4.0.- ψ <i>Copolímeros en Bloque</i> ψ	72
4.1.- ϕ Nomenclatura ϕ	72
4.2.- ϕ Métodos de Obtención ϕ	76
5.0.- ψ <i>Compósitos Poliméricos</i> ψ	77
5.1.- ϕ Clasificación ϕ	77
5.2.- ϕ Propiedades y Desventajas de los Compósitos Poliméricos ϕ	78
5.3.- ϕ Aplicaciones ϕ	79
6.0.- ψ <i>Poliestireno</i> ψ	80
6.1.- ϕ Propiedades ϕ	80
6.2.- ϕ Síntesis ϕ	82
6.3.- ϕ Aplicaciones ϕ	83
6.4.- ϕ Estadísticas Acerca de la Producción y Reciclaje de Poliestireno ϕ	84
7.0.- ψ <i>Métodos de Caracterización Poliméricos</i> ψ	88
7.1.- ϕ Cálculo de Pesos Moleculares Poliméricos ϕ	88
7.1.1.- ζ Viscosimetría ζ	95
7.1.2.- ζ Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución (CETAR) ζ	99

7.2.- ϕ Cálculo Estructural Polimérico ϕ	102
7.2.1.- ζ Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ζ	102
7.3.- ϕ Cálculo de Propiedades Térmicas Poliméricas ϕ	110
7.3.1.- ζ Análisis Termogravimétrico (TGA) ζ	111
7.3.2.- ζ Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ζ	112
CAPÍTULO 2- \mathcal{K} PREMISAS EXPERIMENTALES \mathcal{K}	113
Premisas Experimentales- \mathcal{K} PROPOSICIONES PREVIAS \mathcal{K}	114
\mathcal{K} JUSTIFICACIÓN \mathcal{K}	115
\mathcal{K} HIPÓTESIS \mathcal{K}	116
\mathcal{K} OBJETIVOS \mathcal{K}	117
CAPÍTULO 3- \mathcal{K} MATERIALES Y MÉTODOS \mathcal{K}	118
Materiales y Métodos- \mathcal{K} MATERIAL \mathcal{K}	119
3.1 Material de Vidrio	119
3.2 Material Metálico	120
3.3 Equipos	120
3.4 Materiales Varios	120
3.5 Reactivos	121
\mathcal{K} PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL \mathcal{K}	122
3. I.- Selección de Residuos de Poliestireno.....	122
3. II.- Purificación de Residuos de Poliestireno.....	124
3. III.- Pruebas Viscosimétricas Preliminares	126
3. IV.- Pruebas Ultrasónicas.....	129
3. IV. 1 κ Pruebas de Degradación κ	129
3. IV. 2.- κ Pruebas de Copolimerización κ	131
3. IV. 3.- κ Pruebas de Tinción o Formación de Compósitos κ	133
3. V.- Pruebas de Caracterización.....	135
3. V. 1.- κ Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución κ	135
3. V. 2.- κ Resonancia Magnética Nuclear κ	137
3.V.3.- κ Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido κ	139
\mathcal{K} CAPÍTULO 4-RESULTADOS Y ANÁLISIS \mathcal{K}	141
Resultados y Análisis- \mathcal{K} DISCUSIÓN \mathcal{K}	142
4.1.0.- ω Resultados-Selección y Purificación de Residuos Poliméricos ω	142
4.1.1.- ϕ Análisis de Resultados-Selección y Purificación de Residuos Poliméricos ϕ	143
4.2.0.- ω Resultados-Pruebas Viscosimétricas Preliminares ω	144
4.2.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas Viscosimétricas Preliminares ϕ	147
4.3.0.- ω Resultados-Pruebas Ultrasónicas de Degradación ω	154
4.3.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas Ultrasónicas de Degradación ϕ	155
4.4.0.- ω Resultados-Pruebas de Caracterización-CETAR ω	157
4.4.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas de Caracterización-CETAR ϕ	177

4.5.0.- ω Resultados-Pruebas Ultrasónicas de Copolimerización ω	186
4.5.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas Ultrasónicas de Copolimerización- ϕ	186
4.6.0.- ω Resultados-Pruebas de Resonancia Magnética Nuclear ω	195
4.6.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas de Resonancia Magnética Nuclear ϕ	201
4.7.0.- ω Resultados-Análisis Térmico-TGA-DSC ω	202
4.7.1.- ϕ Análisis de Resultados-Análisis Térmico-TGA-DSC ϕ	211
4.8.0.- ω Resultados-Pruebas de Tinción o Formación de Compósitos ω	213
4.8.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas de Tinción o Formación de Compósitos ϕ	213
Ж CAPÍTULO 5-PREPOSICIONES FINALES Ж	218
Proposiciones Finales-Ж CONCLUSIONES Ж	219
Ж CAPÍTULO 6-ANEXOS Y BIBLIOGRAFÍA Ж	224
Ж ANEXOS Ж	225
Tabla 6.1.- λ Constantes de Mark-Houwink-Sakurada λ	225
Tabla 6.2.- λ Desplazamientos Químicos y Constantes de Acoplamiento de Algunos Solventes Deuterados λ	230
Tabla 6.3.- λ Desplazamientos Químicos en ^1H -RMN de Diferentes Tipos de Compuestos Orgánicos λ	231
Tabla 6.4.- λ Datos de Seguridad/Información General- Anaranjado de Metilo λ	232
Tabla 6.5.- λ Datos de Seguridad/Información General- Cloroformo λ	232
Tabla 6.6.- λ Datos de Seguridad/Información General- Naranja II λ	233
Tabla 6.7.- λ Datos de Seguridad/Información General- Poliestireno λ	233
Tabla 6.8.- λ Datos de Seguridad/Información General- Polimetilmetacrilato λ	234
Tabla 6.9.- λ Datos de Seguridad/Información General- Rojo Disperso 1 λ	234
Tabla 6.10.- λ Datos de Seguridad/Información General- Tetrahidrofurano λ	235
Tabla 6.11.- λ Datos de Seguridad/Información General- Tolueno λ	235
Ж BIBLIOGRAFÍA Ж	236
Ю Libros, Revistas Científicas, Tesis, Páginas Web	237
Ю Audio, Imágenes, Tablas, Videos de Consulta.....	239

Ж INTRODUCCIÓN Ж

*L*a energía química que se encuentra en los átomos que conforman la materia, es sin duda el motor que permite la realidad que se conoce. El calor, la luz, los colores, el magnetismo, la electricidad y el sonido, sólo por hacer mención de ejemplificaciones a las cuales los seres humanos han estado expuestos desde los comienzos de la tierra, son las consecuencias principales que dan estructura a la naturaleza. Cada fenómeno que observamos, es uno de los numerosos comportamientos de los electrones presentes en las especies químicas que, interaccionando en continúa e incesante reacción físico-química mantienen la sinergia habitual que se observa. No obstante, el hombre ha sido capaz de modificar ciertas condiciones de su entorno para poder causar efectos, ya sean favorables o no, sobre diversas materias primas, creando de esta manera una gama vasta de materiales y productos, a disposición de las sociedades. Combustibles, textiles, aditivos, esencias, colorantes y sobre todo plásticos, se encuentran en cada uno de los diferentes aspectos de la vida moderna, haciendo que éstos se vayan convirtiendo en materiales casi indispensables en las urbes.

La mayor parte de todos los ya mencionados inventos o descubrimientos industriales, que provienen en su gran mayoría del petróleo, son quemados o se degradan bajo los efectos de la luz y el calor. Pero existe un cierto tipo de ellos que tiene un ciclo de vida casi predestinado: Ser creado, comprado, usado, desechado y durante un período que oscila de los 100 a los 1000 años, convertirse en un contaminante. ¿Puede usted lector, adivinar de qué materiales se trata? Sí, se está haciendo referencia a los plásticos o polímeros. Y aunque la presencia de una bolsa o una botella plástica yaciendo entre la maleza o sobre el asfalto, nunca ha sido la causa de efectos nocivos y radicales sobre los ciclos bióticos y/o abióticos del planeta, es necesario considerar que la creciente expansión demográfica trae como consecuencia una demanda de productos proporcional a ésta, es decir, a mayor

cantidad de humanos, mayor cantidad de plásticos y por ende una desproporcionada alza de la contaminación polimérica ya que, si se considerase que por cada habitante del planeta se consumiese una botella, una bolsa o un recipiente plástico durante toda su vida y nunca antes se hubiese utilizado un producto semejante, se tendría a la fecha, una cantidad aproximada de 7,600 millones de residuos plásticos (*Worldometers, 2018*), pero si se es realista, un ser humano utiliza más que un sólo utensilio de plástico durante su estancia en la tierra y además, el uso excesivo de ellos se remonta a principios de los años 40, así pues esos millones de residuos podrían ser multiplicados por un factor que rondaría el orden de los miles.



Ilustración 0.1 " Recipientes de Poliestireno Provenientes del Consumo Diario de Comida Rápida"¹.

Y es que el problema no es en sí la cantidad de productos utilizados sino el tiempo que les toma ser degradados (y no por completo en algunos casos) por medios naturales. La tasa de crecimiento de los residuos con respecto al tiempo que les lleva desaparecer, matemáticamente simboliza una seria ventaja, una de tal magnitud que de seguir así, sin freno, podría generar que en 50 años el ser humano se encuentre sepultado por basura plástica. La problemática actual es qué hacer con las toneladas y toneladas de plásticos que son arrojados al suelo, a los ríos y mares de manera indiscriminada, porque quizás aquéllos que viven hoy despreocupados por un mañana que no podrá alcanzarlos en 100 años, sí

repercutirá sobre los que queden y tengan que pagar por el desinterés de sus antepasados.

Si bien existen prácticas y métodos de reciclaje, éstos son ineficientes. En algunos países de primer mundo, la educación ambiental, las políticas de recolección, así como la reducción en el consumo de productos de primera necesidad que presentan envoltorios plásticos, son prácticas de suma importancia que han permitido en tales lugares una mejora que promete ser una medida correctora que revierta cierto grado de la contaminación mundial de hoy en día. Infortunadamente, son pocos los países que han seguido al pie de la letra los métodos que dicta la ya tan conocida regla de las 3 erres (**R**): *Reducir, Reusar y Reciclar*.

Además debe tenerse en cuenta que los países que lo han logrado son países que poseen un territorio pequeño o bien presentan una población reducida, haciendo más fácil y eficiente el control y la disposición de residuos, y aunado a ello, la implementación de la educación ambiental. En contraste, en países en vías de desarrollo, como es el caso de los países latinoamericanos, la situación es un tanto diferente, ya que es común lidiar diariamente con basura tirada en las calles, con consumo excesivo de productos envasados y con una población que en su gran mayoría carece de una adecuada cultura ambiental, propiciando de este modo un aumento y acumulación de latas, botellas, bolsas, tapas y variedades cuantiosas de empaques que pasan a formar parte del inerte paisaje citadino, de un basurero o en el mejor de los casos, de un relleno sanitario.

Y todas las opciones recién mencionadas no son más que una semblanza de lo que es tratar de ocultar un problema ambiental de proporciones catastróficas, metafóricamente hablando, “bajo la alfombra”. Por ello es indispensable hallar alternativas que permitan hacer un cambio en la forma de utilizar los plásticos, de tal manera que sus desechos puedan ser empleados para usos nuevos o complementarios, desarrollando métodos más económicos, eficientes e innovadores que propicien la reducción o la eliminación de los residuos provenientes de algún polímero.

Es en este trabajo, que se ha buscado desarrollar un método que conlleve al reciclaje de uno de esos llamados coloquialmente plásticos, aunque llamado formal y químicamente *Poliestireno (PS)*, el cual presenta una vida media de contaminante de unos 1000 años y que prácticamente se encuentra presente como envase o pieza de embalaje. El principio fisicoquímico empleado para el diseño del método es el que se origina por la acción de las ondas irradiadas por una fuente ultrasónica a dos intensidades (del orden de los kHz y MHz), que permiten la ruptura de los enlaces químicos presentes en el polímero en solución por medio de un fenómeno llamado cavitación, lo que trae como resultado, un cambio en su peso molecular, generando una degradación o transformación en la estructura química y física del material. Esto promete ser un proceso con aplicaciones tales como la formación de estándares, copolímeros y compósitos reciclados, a corto y mediano plazo.



Ilustración 0.2 "Contaminación de Suelos por Acumulación de Residuos de Poliéstireno". Las miles de toneladas anuales que no son procesadas adecuadamente terminarán formando parte de algún ecosistema durante más tiempo que 10 generaciones humanas².

CAPÍTULO 1

Ж ANTECEDENTES Ж

Capítulo 1

ANTECEDENTES

⌘ MARCO TEÓRICO ⌘

*E*ste capítulo es el compendio de la teoría necesaria para comprender los principios físicos y químicos que producen el fenómeno que se investiga en esta tesis. Si bien, se ha tratado de profundizar en cada uno de los temas, es necesario hacer hincapié sobre la vastedad y bifurcaciones científicas que existen sobre éstos, por lo que para cualquier aclaración que sea requerida por alguien ajeno al conocimiento que aquí se presenta y que es un requisito para entender a cabalidad ciertos rubros de esta investigación, se hace la sugerencia por consultar la bibliografía de esta obra. No por ello significa que un escrutinio y un detallado sentido de profundización, sobre todo en temas físico-químico-matemáticos, no hayan sido las metas del apartado que está por leer.

1.0.- ψ Mecánica de Ondas ψ

1.1.- ϕ Clasificación ϕ

*U*no de los fenómenos físicos de mayor impacto en la ciencia es sin lugar a dudas la energía. La energía es el misterio que más ha tenido entretenidos a los científicos de todas las partes de la tierra. Se ha podido determinar que la energía proviene de una fuente primigenia *cuasi* inmutable y regida por leyes que escapan al sentido de la *Física Clásica* descrita por *Newton*. El constructo energético que da origen al simple movimiento de hojear un libro o a la sempiterna expansión del

universo, proviene de un átomo. Claro está que tal energía química se comporta de maneras muy diferentes según las reglas físicas del universo en donde se encuentre. En el caso de éste, se tiene claro que los átomos son energía y sus combinaciones dan lugar a la materia que se conoce.

Del igual modo, la luz, otra manifestación energética y producto de la deslocalización de electrones presentes en un átomo, genera otro tipo de partículas que son emitidas a gran velocidad y que tienen un comportamiento mutable entre onda y partícula: los fotones. La relación entre la luz y la materia es una fusión de causas y consecuencias que resulta en una realidad que parece comportarse en función de la situación física descrita pero con dependencia de la frecuencia a la cual se vibra o transporta a través de un medio o del vacío. La luz visible puede ser descompuesta en una serie de componentes que para el ojo humano son bien conocidos (a menos que se trate de un individuo que presente ceguera dicromática), es decir, los colores. Sin embargo, la luz es más que un conjunto de tonos y llamativos adornos visuales; es un espectro electromagnético (Ilustración 1.1), un conjunto de subconjuntos de varios tipos de energía que van vibrando cada uno a su frecuencia y que casi en su totalidad son imperceptibles para los seres humanos pero que físicamente pueden ser descritos como ondas que perturban el espacio y que al colisionar con la materia transfieren su energía.

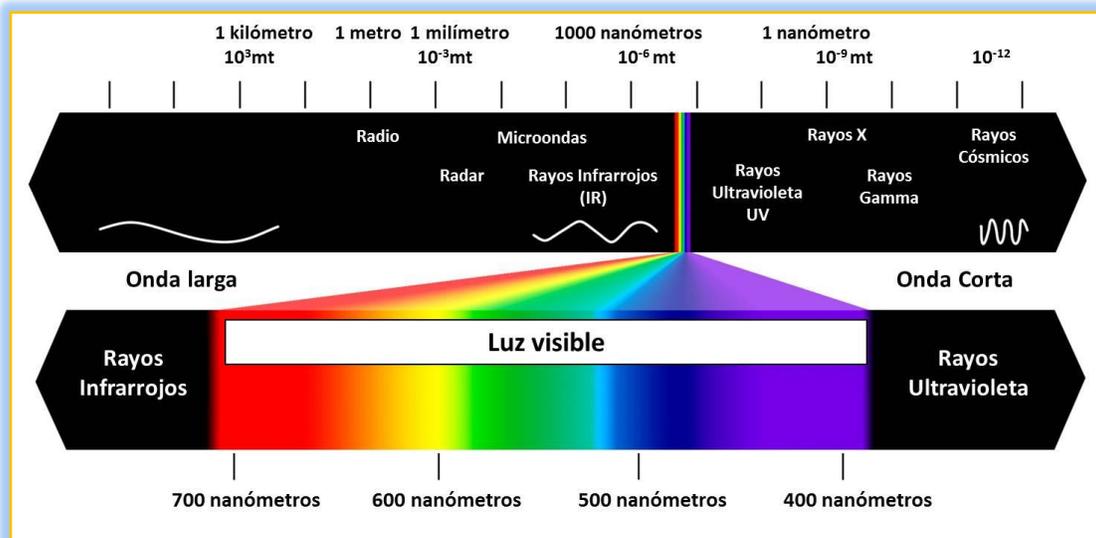


Ilustración 1.1 "Representación del Espectro Electromagnético y sus Tipos de Onda"³.

Las ondas del espectro electromagnético son numerosas y pueden clasificarse en ondas infrarrojas, de microondas, de radio, magnéticas, de luz visible, ultravioletas, en rayos gamma y en rayos X. Aunado a éstas, se pueden encontrar las ondas que provocan el sonido. Las ondas son clasificadas en transversales, al transferir su energía por el medio de manera perpendicular a la dirección de propagación y en las llamadas ondas longitudinales que transportan su energía a manera de un vaivén paralelo a la dirección de propagación (Izquierdo, 2013).

1.2.- ϕ Principio Físico ϕ

Sea cual sea la naturaleza o tipo de onda, todas pueden describirse mediante su frecuencia, período, amplitud, longitud y velocidad. De este modo su descripción se vuelve una cuestión puramente matemática.

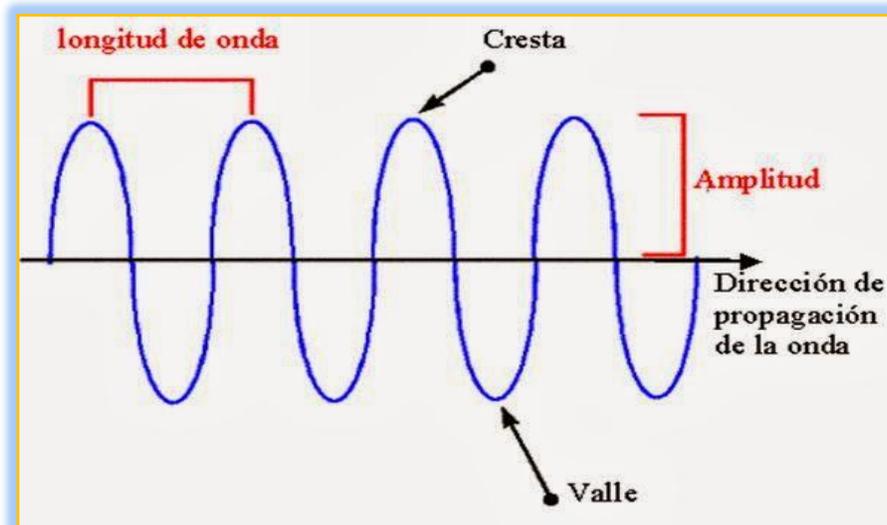


Ilustración 1.2 "Representación de una Onda"¹⁴.

La *longitud de onda* (λ) se define como la distancia que existe entre la parte más alta de dos crestas (o la más baja en el caso de dos valles) consecutivas de la onda de estudio y se mide de acuerdo con el *Sistema Internacional (SI)* de unidades en metros (Ilustración 1.2). Por otra parte la *amplitud* (A) de una onda, es

la distancia que hay del eje normal que divide a la onda hasta su parte más alta. Además, la onda presenta una *velocidad* (v) que se define como el cociente entre la cantidad de metros que se desplaza un punto A de la onda a un punto B , sobre el tiempo que es requerido para que se efectúe dicho desplazamiento.

Si la onda de interés que se describe presenta una regularidad con respecto a la repetición de sus longitudes de onda (llamados ciclos) en intervalos constantes, entonces debe considerarse que la onda se comporta de manera periódica. Y es gracias a esta periodicidad, que puede definirse en consecuencia, su período.

El *período* (τ) hace referencia al tiempo necesario para que un ciclo de la onda pase por un punto de referencia dado y su unidad es el *segundo* (s). El *período* se relaciona matemáticamente con la *velocidad de onda* y su *longitud*, de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{\lambda}{v}$$

Ecuación 1.1

Finalmente, la *frecuencia* (f) de una onda es definida por el número de longitudes de onda (o ciclos) que pasan por un punto P en un sólo segundo.

$$f = \frac{1}{\tau}$$

Ecuación 1.2

Las unidades de la frecuencia son los segundos a la menos uno $1/s = s^{-1}$, que se conocen con el nombre de *Hertz* (**Hz**).

Existen, claro está, infinitos tipos de ondas y todas manifiestan comportamientos diferentes que en muchas ocasiones vuelve complicada su descripción matemática pues su forma no puede ser fácilmente descrita. Pese a esto, de acuerdo con el *Teorema de Fourier* “cualquier onda, tenga la forma que tenga, se puede expresar de manera única como la superposición (suma) de ondas sinusoidales de longitudes de onda y amplitudes definidas” (Ilustración 1.3).

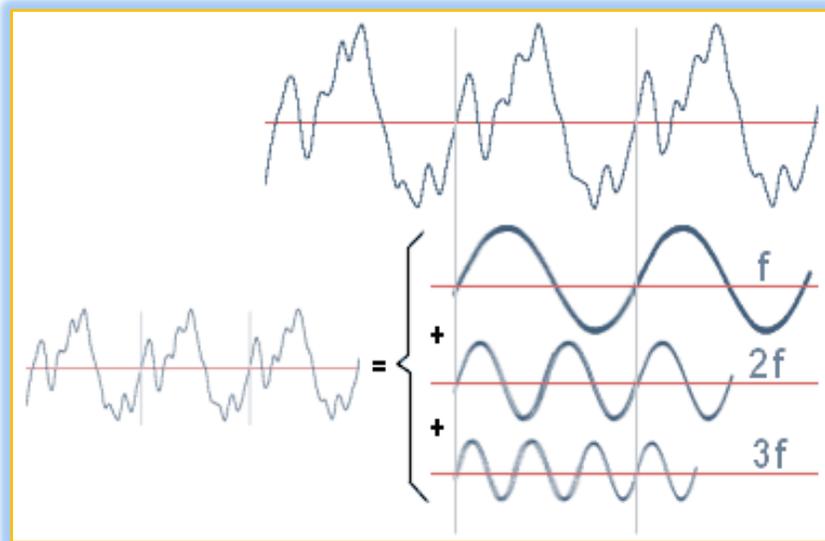


Ilustración 1.3 "Representación Gráfica del Teorema de Fourier". Descomposición de una onda periódica compleja en sus componentes sinusoidales definidas⁵.

Tanto las ondas del espectro electromagnético como las ondas sonoras pueden ser estudiadas de forma unidimensional mas debe ser considerado que, las ondas se propagan en un medio tridimensional en el cual ejercen, según *Cromer* (1996), “una configuración de variaciones de presión, así como una configuración de desplazamientos” (p. 308).

1.3.- ϕ El Sonido ϕ

Uno de los tipos de onda mecánica longitudinal de mayor importancia que debe ser analizado en este trabajo, es aquél que genera el sonido. Las ondas sonoras son percibidas por el oído humano en un intervalo de frecuencias que oscila entre los 20 y los 20,000 Hz. Las ondas con frecuencias menores a los veinte

ciclos por segundo son denominadas infrasónicas. En contraste, ondas sonoras con frecuencias mayores a los 20,000 Hz son conocidas como ultrasónicas. Cabe señalar que estos dos últimos tipos de ondas son imperceptibles para el ser humano.

El sonido se propaga a través de diferentes medios con velocidades diferentes en función de las características del mismo, tales como densidad y constantes físicas pertenecientes al estado de agregación del medio (*Modulo de Young* para sólidos, *Factor de Comprensibilidad* para líquidos y *Coefficiente de Dilatación Adiabática* para gases).

La fuerza con la cual el sonido es percibido se encuentra estrechamente relacionada con la energía que transporta la onda sonora. La *intensidad I* de una onda es la energía que logra transmitir por unidad de área con respecto al tiempo. Así pues:

$$I = \frac{E}{At}$$

Ecuación 1.3

Donde *E* representa la energía en *Joules (J)*, *A* es igual al área en metros cuadrados (*m²*) por donde atraviesa la onda y *t* representa el tiempo en segundos. Por lo tanto las unidades de la intensidad pueden ser descritas como (*J/m²·s*). Empero, estas unidades pueden ser simplificadas recordando que un *J/s* es igual a un *Watt (W)*; luego entonces, la *intensidad* es equivalente a la *Potencia* por unidad de área y también puede expresarse como *W/m²*.

$$I = \frac{E}{At} = \frac{W}{A}$$

Ecuación 1.4

2.0.- ψ Estrés Ultrasónico ψ

2.1.- ϕ Principio General ϕ

Ahora que se ha definido el sonido y su intensidad, es posible comprender el comportamiento físico del *Ultrasonido*. Este tipo de onda presenta una frecuencia, como ya se hubo mencionado, mayor a los 20,000 Hz y por encima de tal valor, el ultrasonido es dividido en dos clases: *Destructivo* y *No Destructivo*.

El ultrasonido de tipo *No Destructivo* abarca un rango de los 2 a los 500 MHz; en contraste, el *Destructivo* oscila entre los 20 y 900 kHz (Lee, 2015, p. 11-12). Es este último tipo de ultrasonido el empleado en experimentos de reactividad químico-mecánica, o mejor conocidos como *Sonoquímicos*.

La *Sonoquímica* emplea el ultrasonido para generar en las moléculas perturbaciones, esfuerzos o tensiones que modifican sus propiedades estereoquímicas o de reactividad, como una consecuencia de la energía transmitida mediante el *Estrés Mecánico* producido por la repetición y frecuencia de la onda irradiada. Específicamente a este tipo de estrés mecánico se le conoce con el nombre de *Estrés Ultrasónico*. Lenhardt menciona, que la repetida exposición a tales esfuerzos, provocan eventualmente, daño en los enlaces, generando así escisiones (rupturas) (2011, p. 1).

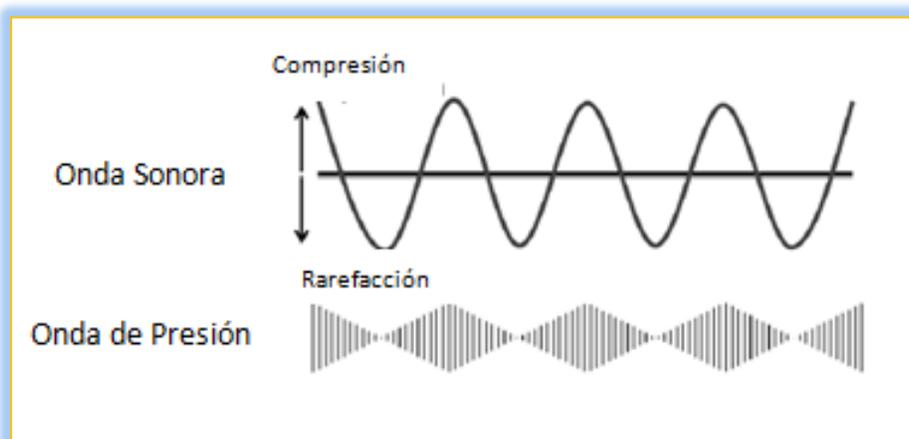


Ilustración 2.1 " Representación de los Ciclos de Compresión y Rarefacción de una Onda Sonora". Mientras la onda surca el medio, éste es comprimido; luego del paso de la onda, el medio se relaja y se expande nuevamente (Rarefacción). Adaptada de: Lee, (2015, p. 12).

Las ondas ultrasónicas durante su paso a través de un medio propician la formación de sitios de compresión que se convierten posteriormente en sitios de rarefacción (Ilustración 2.1). Es en medios gaseosos y líquidos donde puede percibirse con mayor facilidad dicho fenómeno.

En el caso de medios líquidos, el ultrasonido es capaz de ocasionar la formación de burbujas de *Cavitación* (Ilustración 2.2). Éstas, son la consecuencia directa de los ciclos repetidos de compresión y rarefacción, ya que son llenadas por moléculas del medio en estado gaseoso, que han superado la tensión superficial. Mientras los ciclos de las ondas se repiten incesantemente, las burbujas generadas van aumentando hasta un tamaño límite. En el momento que se alcanza un volumen crítico, la burbuja revienta y se crea un vacío que succiona al líquido superficial, creando gradientes de velocidad que son la causa de la energía que origina cambios en las moléculas circundantes al área de la burbuja de cavitación.

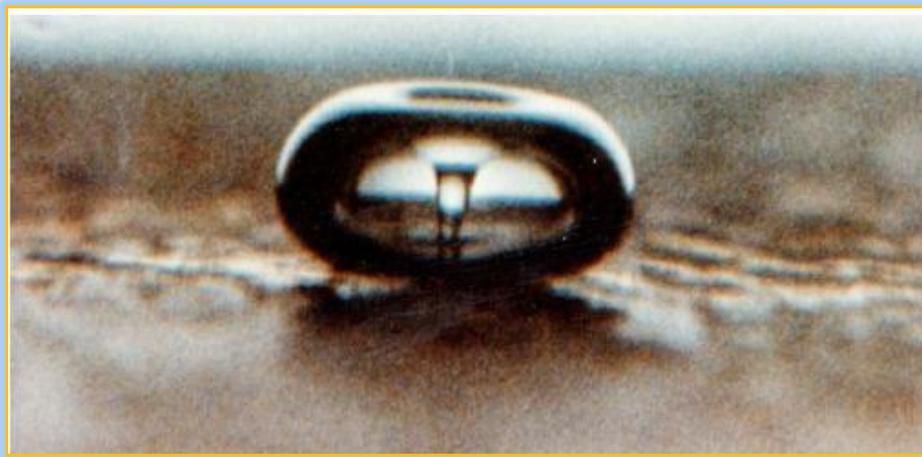


Ilustración 2.2 "Burbuja de Cavitación en la Superficie de un Líquido". El ancho de la burbuja es aproximadamente de 1 mm. Adaptada de: Xu (2011, p.51).

Las burbujas de cavitación se clasifican en dos grupos y poseen características bien diferenciadas. Existe la *cavitación transitoria* y la *cavitación estable*. La cavitación de primer tipo es aquella que se manifiesta durante por lo menos 2 ciclos acústicos y su volumen se expande hasta un radio límite dos veces mayor al del tamaño inicial. Luego colapsan violentamente en el período de

compresión. Debido a su formación rápida, éstas se encuentran vacías o ligeramente llenas de vapor. Con base en los resultados de *Neppiras y Noltingk*, se estima que durante el colapso adiabático de la burbuja se alcanzan temperaturas que rondan los 10^4 K y presiones cercanas al orden de los miles de atmósferas (1950, pp. 678, 682). Por ello se sugiere, que dadas estas condiciones, la ruptura de enlaces por formación de radicales libres, es posible. Para el caso de la *cavitación estable*, las burbujas permanecen creciendo en la superficie del líquido durante varios ciclos y van llenándose de gas y vapor. Su colapso no es tan abrupto debido al amortiguamiento que el gas en su interior provoca y por lo tanto sus efectos no van más allá de las variaciones mecánicas en las moléculas del líquido adyacente.

2.2.- ϕ Variables que Modifican los Efectos del Estrés Ultrasónico ϕ

A fin de favorecer el *Estrés Ultrasónico* que es causado por la formación de burbujas de cavitación, se puede precisar de la manipulación de ciertas variables que fomenten el aumento de la formación de aquéllas. A continuación se enlistan y describen las principales.

a) Solvente: La formación de las burbujas de cavitación depende directamente de la facilidad que haya en el seno del líquido para superar la fuerza de su tensión superficial y así generarlas. En solventes muy viscosos, las fuerzas de cohesión son tan fuertes por la tensión en la superficie, que se ve impedida tal formación. Contrariamente en solventes muy volátiles, la tensión superficial es más pequeña y permite la formación de burbujas, pero debido a la volatilidad, éstas son llenadas de vapor, ocasionando que se presente la *cavitación estable* y en consecuencia, los efectos ejercidos sobre la reactividad de enlace se ven mermados por el amortiguamiento. Por lo que un solvente ideal sería aquél que no presente alta viscosidad ni alta volatilidad.

β) Frecuencia de Ultrasonido: De acuerdo con *Smith*, al aumentar la frecuencia ultrasónica, la cantidad de burbujas de cavitación formadas disminuye (1991, p. 17). Esto es causado por la reducción de los tiempos de compresión y rarefacción de las ondas que atraviesan el líquido, ya que al aumentar la frecuencia de los ciclos, hay menor posibilidad de permitir el crecimiento de las burbujas.

γ) Intensidad: Intensidades de ultrasonido mayores producirán un tamaño mayor de las burbujas de cavitación (Ilustración 2.3). Sin embargo, intensidades muy grandes pueden provocar que las ondas de campo ultrasónico, no atraviesen de manera eficiente la superficie del líquido, lo cual puede reducir la cavitación y por ende sus efectos (*Caruso et al.*, 2009, p. 5766).

δ) Temperatura: El aumento de la temperatura genera que se alcance la presión de vapor del líquido rápidamente y se volatilice, coadyuvando a la formación de vapores que generan mayor amortiguamiento en las burbujas de cavitación durante su colapso, haciéndolas ineficientes.

ε) Presión: El aumento de la presión favorece la disminución del tamaño de las burbujas de cavitación como consecuencia del aumento de la tensión superficial, reduciendo así la cavitación.

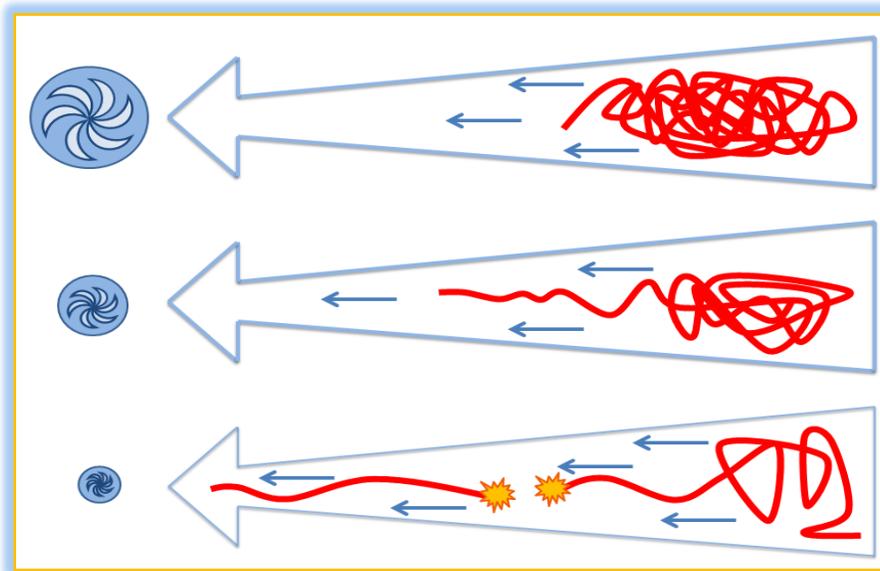


Ilustración 2.3 "Diagrama del Efecto Causado a una Cadena Polimérica por la Formación de una Burbuja de Cavitación". Durante la formación de la burbuja, la macromolécula es mecánicamente atraída al centro cavitacional. Cuando ocurre el colapso, el vacío formado por la burbuja, aunado a las altas presiones y temperaturas, crea gradientes de velocidad que permiten la ruptura del enlace. Adaptada de: *Caruso et al.* (2009, p. 5764).

ζ) Presencia de Gases Disueltos: La presencia de gases disueltos en el medio reduce la intensidad y límite de la cavitación debido a que aumenta el amortiguamiento durante el colapso de las burbujas. Conjuntamente, al haber mayor cantidad de gas penetrando en las burbujas, se permite la formación de numerosos núcleos de cavitación pero disminuye el límite cavitacional máximo.

2.3.- φ Aplicaciones del Estrés Ultrasónico φ

Ya que se han establecido las bases de lo que ocurre durante el proceso ultrasónico, es imperativo señalar sus aplicaciones más importantes. Como ya pudo haberse deducido, el empleo del *Estrés Ultrasónico* es requerido cuando se desea generar rupturas de enlace como consecuencia de las fuerzas mecanoquímicas provocadas. Cabe aclarar que generalmente, esto es llevado a cabo para degradar polímeros en solución, provocando la disminución del tamaño de sus cadenas poliméricas por fragmentación, y a la vez, disminuyendo el peso molecular de las mismas. El mecanismo de activación de las escisiones de cadena, según *Caruso et al.*, se efectúa por medio del corte solvodinámico que ocurre entre el solvente y las burbujas de cavitación, que involucra la nucleación, crecimiento y colapso (Ilustración 2.4).

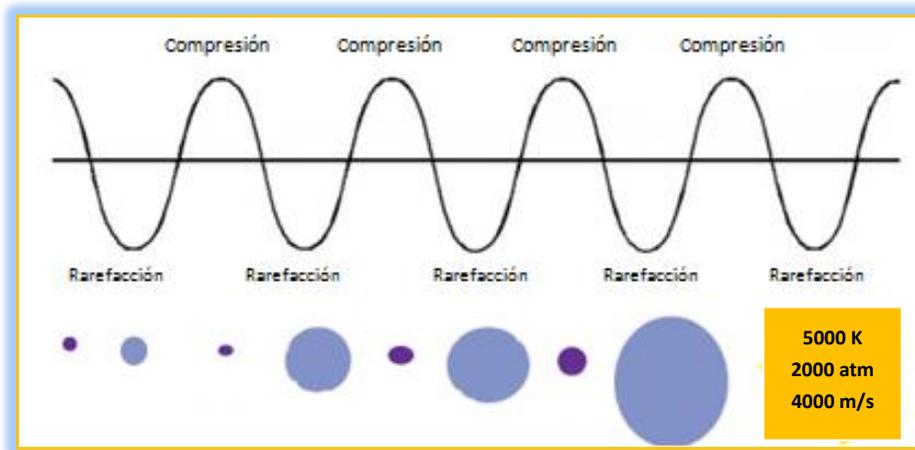


Ilustración 2.4 "Nucleación, Crecimiento y Colapso de una Burbuja de Cavitación"⁶.

Pese a esta teoría, aún existe un debate sobre el claro mecanismo de activación mecánica (2009, p. 5763).

Por otra parte, el *Estrés Ultrasónico* es empleado para la síntesis química, pues la energía generada por este método es un activador químico selectivo que permite rupturas homolíticas y heterolíticas de enlace, siendo la causa de reacciones químicas que siguen mecanismos vía radicales libres.

Además, numerosos experimentos han sido llevados a cabo para comprender la cinética de reacción que acontece en soluciones diluidas de un polímero. Sistemas de *Poliestireno*, *Polibutadieno*, *Poliacrilatos* y *Polivinilacetatos*, por mencionar algunos ejemplos, han sido estudiados para observar la disminución de su *Peso Molecular Promedio* demostrando que éste presenta decrementos con respecto al tiempo hasta alcanzar un valor límite, sin importar la naturaleza de la cadena polimérica. Caruso *et al.* afirman que, las rupturas de cadenas poliméricas, ocurren más rápidamente en soluciones de baja concentración (1-5%) y con presencia de altos pesos moleculares. Asimismo, estudios recientes realizados por *Madras y Satishkumar*, hubieron demostrado que las rupturas de cadena polimérica ocurren de manera preferente, a la mitad de ellas y posteriormente mediante rearrreglos aleatorios, éstas se unen nuevamente pero con la tendencia a alcanzar un tamaño exponencialmente decreciente que tiende a ajustarse al peso molecular límite. (2012, p. 76).

De manera similar, *Price y Smith* realizaron trabajos en donde sientan las bases de la preparación de copolímeros de *Estireno* y *Metilmetracrilato* así como la degradación de *Poliestireno* (Ilustración 2.5) empleando soluciones al 0.5% en peso, y usando como disolvente, *Tolueno*, *Etilbenceno*, *Acetato de Etilo* y *Etilmetilcetona*. Lo anterior fue realizado en función del tiempo de sonicación (en horas), la intensidad de ultrasonido (equivalente a 20,000 **Hz**), la concentración, solventes, variaciones de temperatura y la presencia de gases disueltos tales como *Nitrógeno (N₂)*, *Oxígeno (O₂)*, *Dióxido de Carbono (CO₂)*, *Metano (CH₄)* y *Argón (Ar)*.

Es necesario aclarar que los experimentos, tanto de *Madras* y *Smith*, fueron puestos en marcha, con el uso de estándares comerciales de pesos moleculares bien definidos. Todo lo anterior, corrobora la capacidad del *Estrés Ultrasónico* para estimular la ruptura de los enlaces químicos presentes en los sistemas poliméricos.

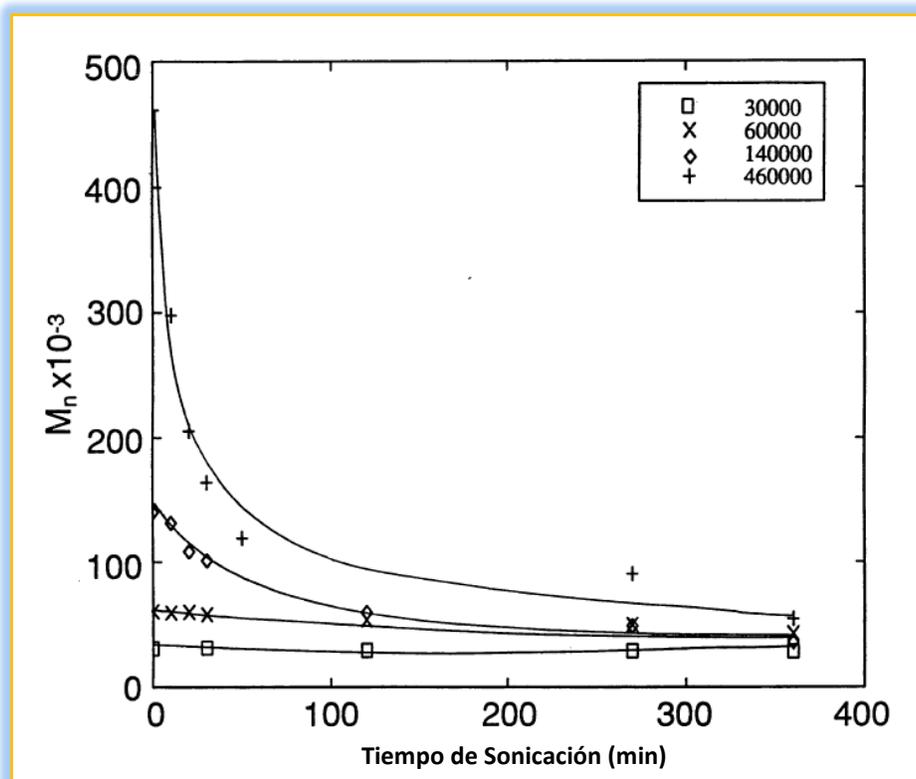


Ilustración 2.5 "Disminución del Peso Molecular Inicial, Peso Promedio en Número (M_n), de 4 Soluciones de Poliestireno en Tolueno como una Función del Tiempo de Sonicación". Se puede apreciar como todas las muestras de Poliestireno, sin importar su peso molecular inicial, tienden a alcanzar un peso molecular límite. Tomada y Adaptada de: *Smith*, (1993) p. 71.

2.4.- ϕ Fuentes de Estrés Ultrasónico ϕ

La puesta en marcha de experimentos ultrasónicos, implica necesariamente el uso de equipos especializados que proporcionen una fuente de frecuencia de ondas por encima del orden de los 20 kHz. Para tal propósito, pueden encontrarse tres técnicas que satisfacen los diversos requerimientos

experimentales. *Smith* hace alusión a los *Baños Ultrasónicos*, a las *Sondas Ultrasónicas de Inmersión* y a los *Reactores Whistle* (1991, p. 20-22).

Los *Baños Ultrasónicos* (Ilustración 2.6), consisten en un tanque de acero inoxidable de diversos volúmenes en el cual, la muestra sumergida parcialmente, es sometida a *Estrés Ultrasónico* mediante el paso de las ondas por un medio líquido. La principal desventaja de estos equipos es que algunos poseen una única frecuencia ultrasónica.



Ilustración 2.6 "Baño Ultrasónico"⁷.

Las *Sondas Ultrasónicas de Inmersión* son los dispositivos más eficientes para producir *Estrés Ultrasónico*, pues la intensidad y frecuencia puede ser controlada a conveniencia del experimentador para generar la cavitación adecuada en el sistema de análisis. Aunado a esto, las sondas pueden ser ajustadas a diversas frecuencias, lo que potencializa las aplicaciones en un experimento. Infortunadamente, *Smith* afirma que se cree que tienen la desventaja de contaminar las muestras de reacción, debido al uso prolongado, con partículas metálicas (1993, p. 20). Una ejemplificación puede ser observada, en la Ilustración 2.7, con mayor claridad.



Ilustración 2.7 "Sonda Ultrasónica de Inmersión"⁸.

Finalmente, un *Reactor Whistle* (Ilustración 2.8), consiste en un artefacto que contiene en su interior una fuente de ultrasonido conectada a una lámina delgada que vibra de acuerdo a la frecuencia aplicada. La solución problema se bombea dentro del artefacto, y al contacto del líquido con la lámina, ésta le transmite su energía mecánica proveniente del ultrasonido. Luego la solución es expulsada del dispositivo. El uso de este tipo de equipos está enfocado mayoritariamente en la elaboración de emulsiones que en la aplicación ultrasónica de la cavitación.

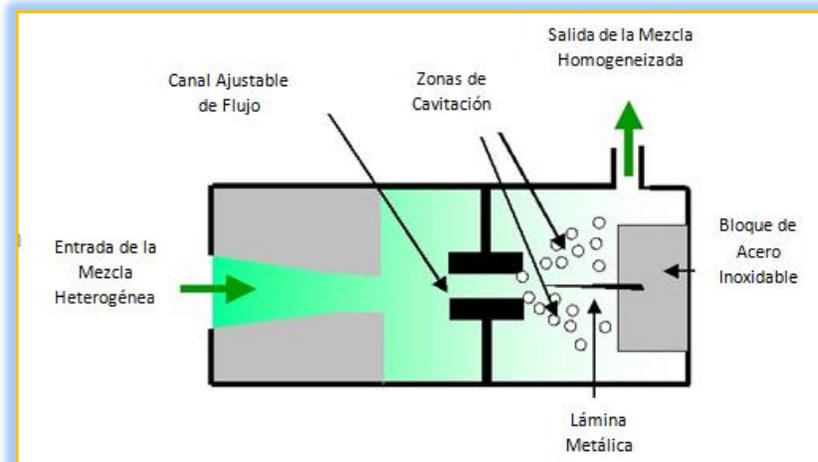


Ilustración 2.8 "Reactor Whistle"⁹.

3.0.- ψ Polímeros ψ

Etimológicamente, la palabra “Polímero” utilizada a partir de 1865

(*Thesaurus*, 2018), proviene de dos palabras griegas *πολυς* (*polis* = mucho, muchos) y de *μερος* (*meros* = parte, segmento). Es decir que al momento de emplear este vocablo, se hace referencia a un “cuerpo” que se compone de muchas “partes o segmentos”. Para la *Química Orgánica*, es esta palabra, la que abre un inmenso universo de moléculas (el cuerpo), estructuradas unas veces por miles de “segmentos” y en otras por millones de ellos. Tales segmentos son conocidos como *monómeros* (“una parte”) y su unión repetitiva crea grandes cadenas de átomos, que a diferencia de las moléculas que son menester de la *Química Inorgánica*, mantienen pesos moleculares muy elevados.

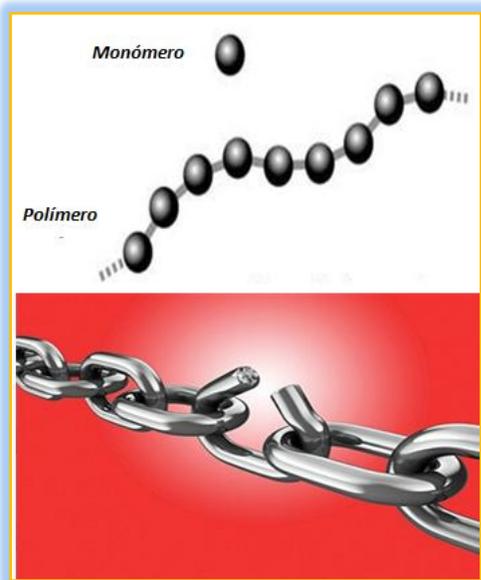


Ilustración 3.1 "Representación de un Polímero". Los eslabones de una cadena metálica pueden compararse con los monómeros, la unidad estructural de una cadena polimérica¹⁰.

De manera análoga a la estructura de una cadena metálica (Ilustración 3.1), un *Polímero* es la cadena; compuesta por “eslabones” (o *meros*) iguales, que sucesivamente se van uniendo y que en función del tipo de “eslabón” enlazado, le otorgan sus propiedades químicas.

Estos materiales se encuentran formados principalmente por cadenas de átomos de carbono que pueden tener varias configuraciones espaciales (Ilustración 3.2), pues durante su síntesis, las uniones entre monómeros ocurren mediante una distribución aleatoria, originando estructuras enroscadas,

dobladas o retorcidas, conforme a lo reportado por *Caruso et al.* (2009, p. 5763). Los polímeros, actualmente se presentan en lo cotidiano como envases, telas,

recubrimientos, resinas, hules y en un vasto número de aplicaciones industriales. La *vox pópuli*, los nombra con el apelativo de “plásticos” aunque como se explicará ulteriormente en este capítulo, la Química se ha encargado de clasificarlos minuciosamente.

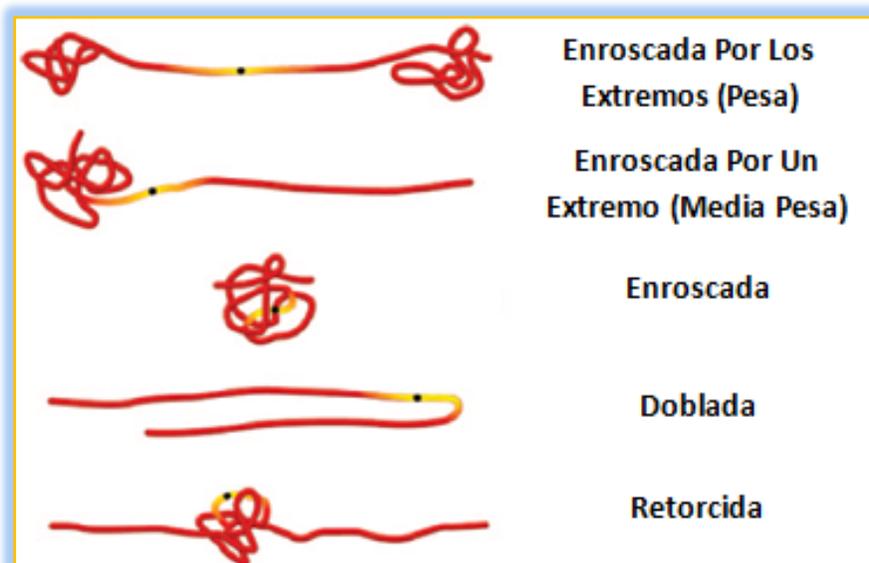


Ilustración 3.2 "Tipos de Arreglo en Cadenas Poliméricas". Adaptada de: Caruso et al. (2009, p. 5763).

3.1.- ϕ Historia ϕ

Al igual que cualquier otra rama de la ciencia, que consiste en el condensado metódico y estructurado de experimentos e investigaciones realizados a través de los años, el campo de los polímeros mantiene un conocimiento que subyace en los orígenes de las civilizaciones modernas. Los polímeros han estado presentes desde los tiempos de los egipcios e incluso desde la invención de la vestimenta, ya que la celulosa que compone fibras tales como el algodón o el cáñamo, consisten en cadenas de unidades repetitivas de glucosa. De igual manera, artefactos hechos con piel o pelo de animales pertenecen a la familia de los polímeros, pues se componen de otra macromolécula llamada queratina.

Hablando estrictamente, antes de la mitad del siglo XIX, la mayor parte de los avances en el área de los polímeros empleaba el uso de materias primas naturales que se trataban químicamente con otros compuestos, para alterar su estructura, y de este modo, crear materiales “nuevos”. *De Cusa*, reporta que es en 1820, cuando se logra obtener gracias a una máquina creada por *Thomas Hancock*, una masa plástica que fue resultado de la trituración de goma cruda de caucho (1979, p. 11). Para desgracia de *Hancock*, el producto final se deformaba y no mantenía una rigidez apropiada. Es hasta 1839 que *Charles Goodyear*, al adicionar accidentalmente azufre, logra obtener un material elástico y resistente, descubriéndose de este modo el proceso de *Vulcanización*. Investigadores subsecuentes como *Emil Bertiner*, *Alexander Parker* y *Wesley Hyatt* modificaron otras sustancias para elaborar *neo-materiales* para su época: La Galatita, la Ebonita y el Celuloide (Ilustración 3.3), eran sustancias provenientes de fuentes naturales (resinas de árboles como el alcanfor, nitrato de celulosa y proteínas principalmente) que se convirtieron según *Gallardo*, en materiales de producción industrial a partir de 1850 (1997, p. 14).



Ilustración 3.3 "Objetos Compuestos por Polímeros Artificiales (Modificados) a Principios de 1850". De arriba abajo y de izquierda a derecha: Peine de Ebonita Negra, Pelota de Caucho Natural, Bolas de Billar y Cinta Cinematográfica hechas de Celuloide^{11, 12, 13, 14}.

Por otra parte, *García* narra a detalle, que la génesis del primer polímero sintético es ideada por el químico estadounidense *Leo Baekeland* en 1909, dando lugar a la aparición de la *Bakelita*, que consistía en la mezcla de reacción catalizada entre el *formaldehído* y el *fenol*; dando como producto, una resina que podía ser moldeada durante el tiempo que permanecía en estado líquido, para luego endurecerse (2009, p. 74). Es a partir de este hecho histórico, que la era de ávida síntesis de polímeros nuevos, comienza su apogeo. Para 1915, es descubierto el suceso que permite la unión de monómeros de diferente naturaleza y que sería acuñado con el nombre de *copolimerización*. Posteriormente en 1930, se producen a escala industrial los polímeros más importantes de la actualidad como el *Cloruro de Polivinilo (PVC)*, el *Poliestireno (PS)*, el *Polietileno (PE)*, el *Polibutadieno (PBU)*, el *Polipropileno (PP)* y el *Polimetilmetacrilato (PMMA)*, naciendo la técnica de los polímeros termoplásticos (*Arredondo*, 1967, p. 75).

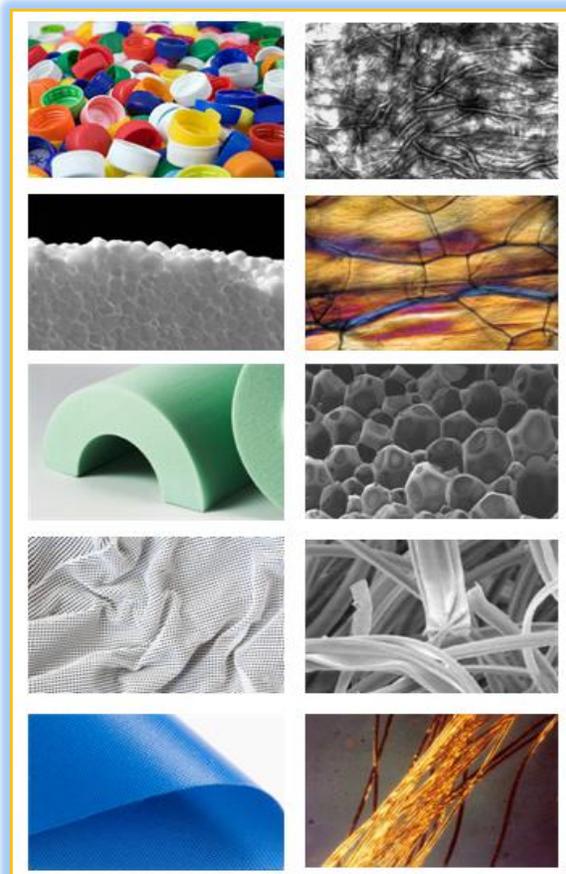


Ilustración 3.4 "Principales Polímeros y su Aspecto Microscópico (Derecha)". De arriba abajo: Taparrosca de Polietileno, Espuma de Poliestireno, Espuma de Poliuretano, Tela de Nylon (Poliamida) y Lámina de Poliéster^{15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24.}

Años más tarde, durante el desarrollo de la Segunda Guerra Mundial, el desesperado intento por el control de ésta, hizo propicio el desarrollo de la investigación en compañías de los países involucrados. *Du Pont*, *General Electric*, *Dow Corning* (EUA) y *Bayer* (Alemania), desarrollan las *Poliamidas*, los *Poliuretanos*, el *Politetrafluoroetileno (Teflón)*, el *Poli-(2-clorobutadieno)* (Neopreno), las *Siliconas* y las *Resinas Epóxicas*; materiales que suplían, las demandas bélicas de la época (*Richardson & Lokensgard*, 2002, p.

494). Es desde 1945, que la mayor parte de los estudios poliméricos, se encauzan en la mejora de sus propiedades.

Ya para la mitad del siglo XIX, se había dominado la síntesis de los materiales conocidos, pero se buscaba potenciar aún más las características de muchos de ellos. *Miravete* cuenta que en los años cincuenta, *Karl Ziegler* y *Giulio Natta* se adentran en la comprensión y efectos de complejos metalocénicos durante la polimerización de *Polietileno* y *Polipropileno*, que ayudaba a mejorar su tacticidad, haciéndoles más resistentes mecánicamente. La compañía *Du Pont* en el 71, crea las *Fibras Aramídicas*, precursoras del *Kevlar*, material empleado en la fabricación de chalecos antibalas y cascos militares.

Adelantos científicos subsecuentes a los años 70, trataban de combinar y crear materiales compuestos con propiedades especializadas: Resistencia a altas temperaturas y a la abrasión, mayor elasticidad y resistencia mecánica, conductividad eléctrica, estado cristalino líquido, absorbencia, fibras más ligeras y cómodas al tacto (*Melero*, 1993, p. 35).

Hoy en día el mercado de los polímeros sigue creciendo, en la búsqueda de polímeros biodegradables, compósitos, biopolímeros, materiales nanotecnológicos y métodos eficientes de reciclaje para los ya existentes (Ilustración 3.4).

“Un químico que establece cómo construir una molécula gigante, es similar a un arquitecto que construye un edificio. Él tiene un número de bloques, de ciertos tamaños y formas, y su tarea es colocarlos juntos en una estructura que sirva para un propósito específico [...]. Lo que hace aún más emocionante a la química de los polímeros hasta ahora, es que repentinamente, en los últimos años, han sobrevenido descubrimientos en la forma de colocar juntos los bloques, descubrimientos que prometen una gran cosecha de materiales, que nunca antes han existido en la Tierra”

(Giulio Natta, 1957, p. 98).

3.2.- ϕ Clasificación ϕ

Como es de esperarse, en función de la gran cantidad de polímeros que han sido sintetizados y que están por serlo, ha surgido la inherente necesidad de establecer una clasificación. Existen, según López *et al.*, 6 rubros que deben ser considerados para tal fin. Los parámetros de agrupación pueden ordenarse por el *origen*, la *estructura*, el *uso*, las *propiedades físicas*, el *tipo de monómeros* que los componen y por el *tipo de reacción de síntesis* del polímero (2004, pp. 178-199); dejando claro que los parámetros de clasificación, no son mutuamente excluyentes, por lo que la macromolécula podría ser clasificada como una combinación de éstos. A continuación se presenta una descripción de dichas categorías.

α) Por su Origen: En la clasificación por Origen, hay subdivisiones que hacen referencia a tres tipos: Naturales, Artificiales y Sintéticos. *Un Polímero Natural*, evidentemente, es aquél que proviene de flora o fauna y generalmente forma parte de los tejidos del ente biológico. Los polisacáridos son las macromoléculas que componen principalmente la madera, el algodón, el yute, el cáñamo y el lino. Químicamente están estructuradas por unidades repetitivas de celulosa (Ilustración 3.5).

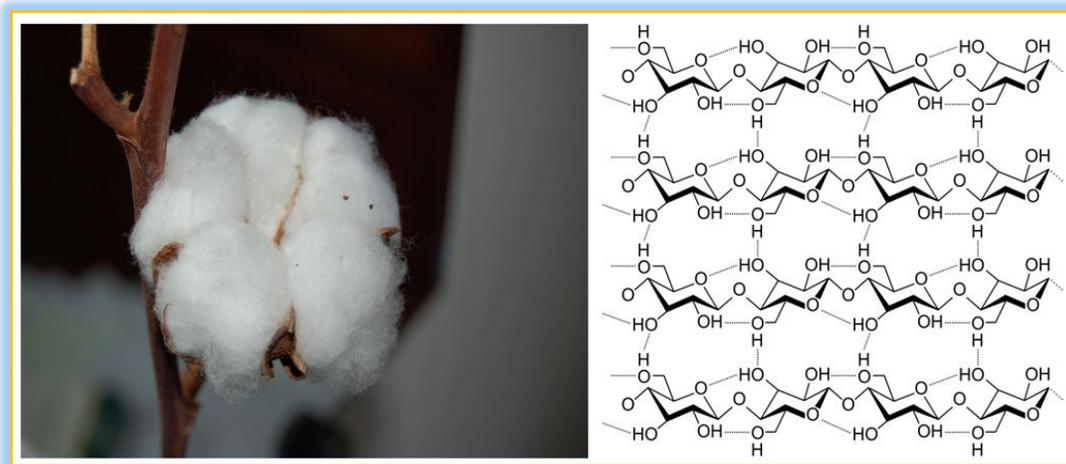


Ilustración 3.5 "Planta de Algodón". A la derecha se muestra la estructura química del polímero de celulosa que compone a la fibra^{25, 26}.

Las proteínas, como el colágeno y la queratina, se componen de unidades de aminoácidos y forman arquitecturas helicoidales tegumentarias, que dan origen a la piel, uñas y vello de muchos animales. La lana, seda, pelo de camello, cachemira y el vello del conejo de Angora, son fibras poliméricas utilizadas antiguamente a gran escala por la industria textil (Ilustración 3.6). Actualmente son sumamente costosas, en comparación con las fibras poliméricas sintéticas, que han reducido los costos de producción.



Ilustración 3.6 "Animales Fuente de Fibras Poliméricas". Se presenta el tipo de fibra y la especie animal correspondiente, además de la estructura química de la queratina. De izquierda a derecha: Conejo de Angora, Camello y Cabra de Cachemira ^{27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34}.

Por otro lado, los *Polímeros Artificiales* son aquellos que provienen de una fuente natural, sea animal o vegetal, que es sometida a reacción química con compuestos que potencian sus propiedades originales. Así pues, se puede encontrar la modificación del polímero de celulosa, que es mezclado con *Hidróxido de Sodio (NaOH)* y *Disulfuro de Carbono (CS₂)* para formar, *grosso modo*, *Rayón Viscosa* (Mondragón, 2002, p. 1); fibra (llamada *Modal* y/o *Micromodal*, Ilustración 3.7) que se utiliza en la elaboración de ropa interior y prendas de lujo, pues sus propiedades superan a las del algodón. Además, si la celulosa es tratada con *Óxido Cúprico Amoniacal* o con una mezcla de *Anhídrido Acético/Ácido Acético Glacial*, se obtendrá *Rayón Cuproamoniaco* y *Rayón Acetato* respectivamente. Para terminar, un *Polímero Sintético* es aquél que se obtiene

directamente por la reacción entre dos compuestos químicos monoméricos de origen petroquímico. Ejemplos comunes son el Nylon, el Poliéster y el Polipropileno.

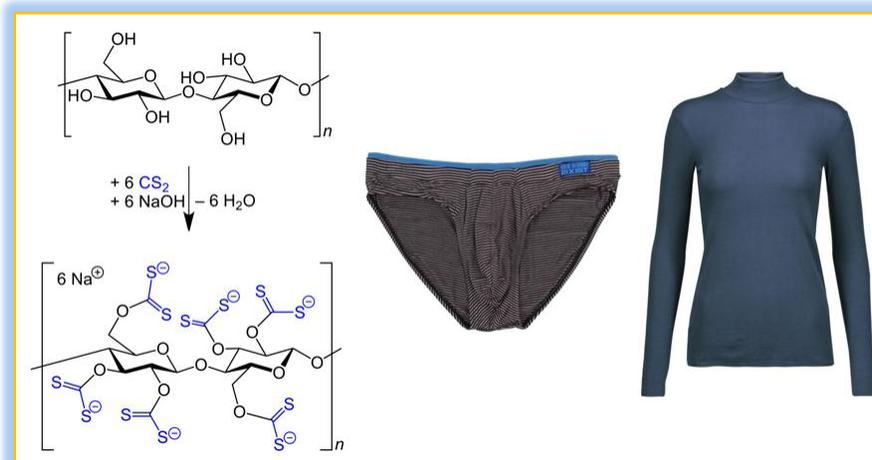


Ilustración 3.7 "Representación de la Reacción Química para Obtener el Polímero Artificial de Xantato de Celulosa o Rayón Viscosa". La fibra obtenida por esta reacción da origen a un material más versátil y resistente que su precursor, la celulosa. Es aplicada en la elaboración de ropa interior y deportiva de lujo^{35, 36}.

β) Por su Estructura: Según el arreglo de unión entre los monómeros presentes y la funcionalidad de los mismos (que no es más que el número de enlaces que pueden romper para formar otros), se hallarán polímeros *Lineales*, *Ramificados* o *Reticulados* (Ilustración 3.8).

Un *Polímero Lineal* hace referencia a aquél, que presenta cadenas *cuasi paralelas* e independientes entre sí y que se ven atraídas por *Fuerzas de Van der Waals* o puentes de hidrógeno. Los *Polímeros Ramificados*, son una variación de los descritos anteriormente, pues presentan dentro de una cadena lineal, derivaciones de cadenas más cortas.

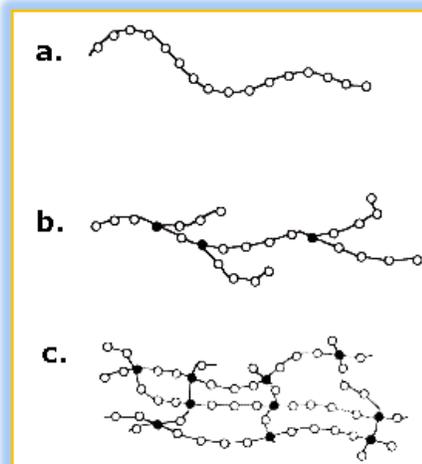


Ilustración 3.8 "Ejemplificación de la Estructura de una Cadena Polimérica". a) Lineal, b) Ramificada y c) Reticulada³⁷.

Un *Polímero Reticulado*, se origina por el entrecruzamiento de cadenas lineales que se unen entre sí, creando redes tridimensionales sumamente estables. Cabe mencionar, que dependiendo de la estructura del polímero, algunas de sus propiedades físicas como rigidez y temperatura de fusión (de presentarla), se manifiestan expresamente.

γ) Por su Uso: En esta clasificación, pueden encontrarse los *Plásticos*, las *Fibras* y los *Elastómeros* (Ilustración 3.9). Los *Plásticos* representan el grupo más importante y más popular. Se trata de materiales que por procesos de moldeo, inyección, soplado, extrusión y calandrado adquieren formas muy diversas. Técnicamente se componen de cadenas poliméricas amorfas o laminares. Ejemplos de este tipo de polímeros son el *Polietileno*, el *Polipropileno* y el *Poliestireno*.

Las *Fibras*, son polímeros conformados de hilos muy delgados que se encuentran entrelazados, confiriendo flexibilidad y resistencia a la tensión. Si estos hilos se tejen, se forman las telas. La estructura molecular de una fibra, regularmente consiste en cadenas lineales atraídas entre sí por fuerzas electrostáticas provocadas por la presencia de puentes de hidrógeno. Las cadenas se sobreponen y encajan entre sí en zonas específicas que se alinean formando estructuras cristalinas. Las *Poliámidas* (*Nylon*), el *Poliacilonitrilo* (*Dacrón*) y los *Poliésteres* (*Polietilentereftalato*, **PET**) son los mayores representantes de este grupo.

Un *Elastómero*, es un polímero que al aplicársele una fuerza, es capaz de deformarse (estirarse) varias veces su tamaño y al retirar aquélla, regresa a su forma original, sin haber sufrido, teóricamente, ningún daño. Los hules y las bandas elásticas que son bien conocidas, ejemplifican a este tipo de macromolécula. El arreglo espacial que sus cadenas adquieren, presenta puentes que las van uniendo a especie de una red, así que cuando son estiradas, tales puentes actúan como ganchos que no permiten la separación permanente de las cadenas. La recuperación de su forma, se debe a que, al retirar la perturbación, los puentes las halan nuevamente hacia sus posiciones originales. Generalmente se dice que los elastómeros presentan puentes disulfuro, los que permiten tal

fenómeno. Los principales materiales de esta clase son los cauchos (*Polibutadieno*, *Policloropreno* (*Neopreno*), *Polibutadieno-Estireno* (*SBR*) y *Polibutadieno-Sodio* (*BUNA*).



Ilustración 3.9 "Plásticos, Fibras y Elastómeros".
(Mostrados de arriba abajo)^{38, 39, 40}.

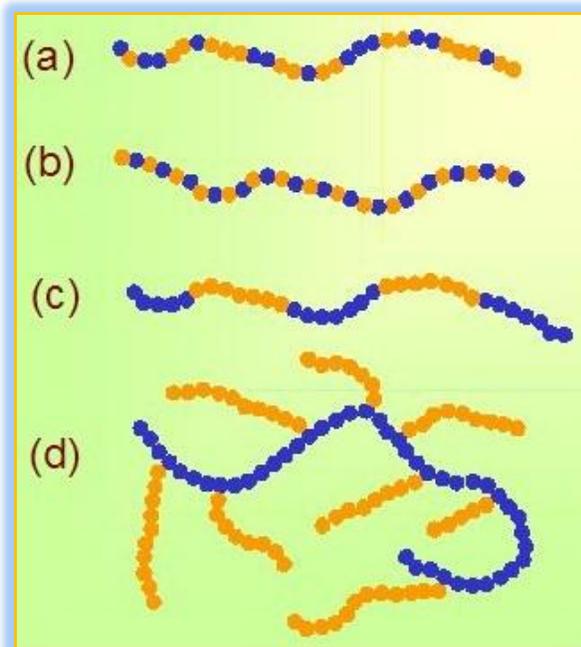
δ) Por sus Propiedades Físicas: Existen sólo 2 tipos, los *Polímeros Termoplásticos* y los *Polímeros Termofijos*. Un *Termoplástico*, es un polímero que puede ser fundido a una cierta temperatura, moldeado y luego, una vez que se ha enfriado, mantener su forma. Este proceso puede realizarse repetidas veces sin alterar la estructura química de aquél, considerablemente. Es por esta razón que se les considera materiales reciclables. En este caso, se encuentran, el *Polietileno*, *Polipropileno*, *Cloruro de Polivinilo*, *Poliestireno*, *Polimetilmetacrilato*, *Poliamidas* y *Poliésteres*.

En contraste, un polímero *Termofijo*, corresponde a todos aquellos materiales que no es posible fundir, dado que, al alcanzar cierta temperatura que excede su estabilidad química, se descomponen irremediablemente y no pueden ser moldeados de nuevo. Luego entonces, se considera que son polímeros no reciclables. La presencia de estructuras reticuladas en su ordenamiento les proporciona resistencia a temperaturas muy elevadas ya que tienen enlaces químicos formando puentes intercadena y en consecuencia al romperlos la degradación es inevitable. Los *Poliuretanos*, *Resinas Epóxicas*, de *Urea* y de *Melamina*, encabezan la lista de ejemplos en esta subdivisión.

ε) Por el Tipo de Monómero: Una manera adicional de clasificación polimérica, consiste en el estudio de la composición monomérica en las cadenas. En función de los diferentes tipos de monómeros que integren la estructura, un polímero podrá ser clasificado como *Homopolímero* o *Copolímero*. Para el específico caso de los *Homopolímeros*, éstos se conforman por una única clase de monómero que se repite en sus cadenas. Comúnmente, se originan por la adición consecutiva de alquenos. Contrariamente, los *Copolímeros* son aquellas especies de polímeros que hubieron sido sintetizados por la reacción entre 2 o más monómeros de diferente tipo. A diferencia de los primeros, un *Copolímero* puede estar conformado tanto por alquenos que por derivados de alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, haluros de acilo, ésteres, anhídridos y amidas cíclicas, por mencionar ejemplos.

A su vez, en los *Copolímeros*, como una consecuencia de su composición, una clasificación extra es hecha, tomando en consideración el patrón de aparición o recurrencia de los monómeros dentro de la cadena, por lo que *Copolímeros* de cadena *aleatoria*, *alterna*, *en bloque* y de *injerto* son términos de mayor especificidad a la hora de describirlos estructuralmente. En la Ilustración 3.10, el lector podrá observar con mayor detalle los constructos químicos previamente descritos.

Ilustración 3.10 "Representación de la Subclasificación de los Copolímeros". a) Copolímero Aleatorio, b) Copolímero Alterno, c) Copolímero de Bloque, d) Copolímero de Injerto. En la ejemplificación "d", si se considerase a la cadena de color azul, libre de cadenas injertadas (en color amarillo), se representaría a un Homopolímero⁴¹.



ζ) Por el Tipo de Reacción de Síntesis: Para llevar a cabo la síntesis de cualquier polímero, es imperativo hacer reaccionar, bajo condiciones particulares, a los monómeros y así obtener el producto final. Las principales reacciones químicas que se empleen, pueden categorizar al polímero como uno de *Adición* o bien, de *Condensación* (Ilustración 3.11).

Los *Polímeros de Adición*, son los obtenidos por una reacción catalizada que provoca rupturas *homolíticas* de un doble o triple enlace, para después, mediante un mecanismo de radicales libres, atacar a un siguiente monómero, generándose así una reacción en cadena.

En contraste, un *Polímero de Condensación* se crea al combinar 2 funcionalidades químicas (alcohol y ácido carboxílico, por ejemplo) que se fusionan, liberando moléculas de bajo peso molecular, como el agua. Este tema, se profundizará en el apartado siguiente, pero conviene observar la Ilustración 3.12 para conocer los principales tipos de monómeros que dan origen a los polímeros que se han venido describiendo a través de este apartado.

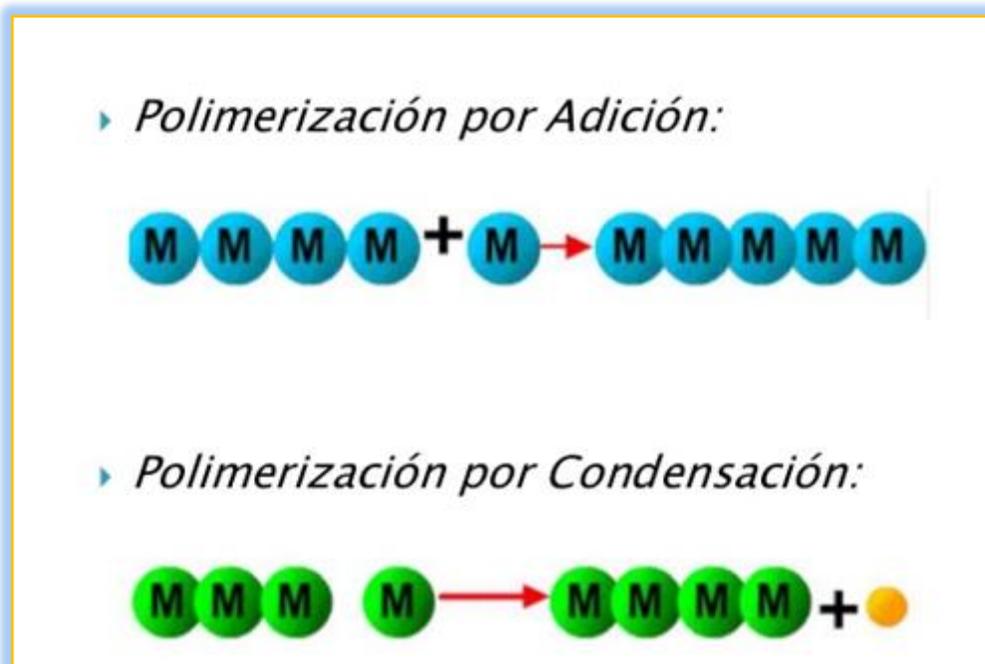
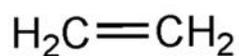
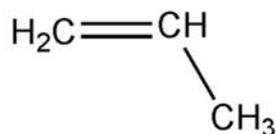


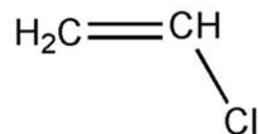
Ilustración 3.11 "Representación Básica de un Polímero de Adición y un Polímero de Condensación". La principal diferencia entre ambos, es que en el primero se irá sumando monómeros hasta formar la macromolécula, el segundo lo hará de manera semejante, pero además producirá subproductos (esfera amarilla) de bajo peso molecular⁴².



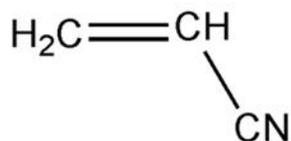
Eteno (Etileno)



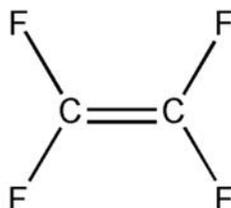
Propeno (Propileno)



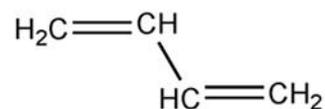
Cloroeteno (Cloruro de Vinilo)



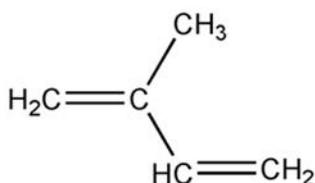
Propenonitrilo (Acilonitrilo)



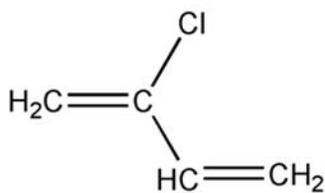
Tetrafluoroeteno (Tetrafluoroetileno)



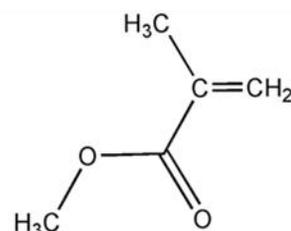
1,3-Butadieno (Butadieno)



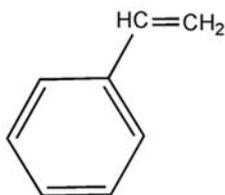
2-metil-1,3-butadieno (Isopreno)



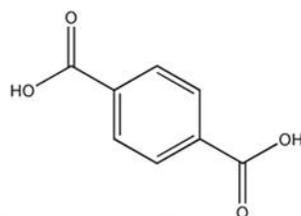
2-cloro-1,3-butadieno (Neopreno)



2-metenilpropanoato de metilo (Metilmetacrilato)



Fenileteno (Estireno)



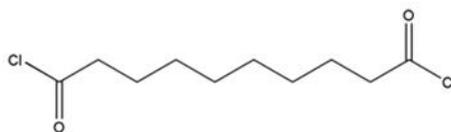
Ácido p-bencendioico (Ácido Tereftálico)



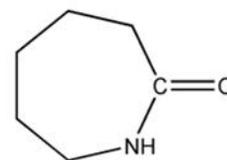
1,2-Etanodiol (Etilenglicol)



1,6-Diaminohexano (Hexametildiamina)



1,10-Dicloruro de Decanodioilo (Cloruro de Sabacilo)



Caprolactama

Ilustración 3.12 "Principales Especies Monoméricas Empleadas para la Elaboración de Polímeros".

3.3.- ϕ Síntesis. Mecanismos de Reacción ϕ

*P*ara llevar a cabo la síntesis de polímeros, como se ha mencionado anteriormente, es indispensable contar con uno o dos monómeros para, mediante una reacción de *Adición* o de *Condensación*, poder crearlo. En esta sección, se explicará paso a paso, el mecanismo de reacción que involucra la producción de macromoléculas.

Reacción de Polimerización por Adición: Se conoce ya, que un *Polímero de Adición* se forma por la reacción catalizada entre monómeros que presentan un doble enlace. Pero esta explicación, *per se*, carece de detalle. Es fundamental adicionar que este mecanismo consiste de tres etapas bien diferenciadas, que son la *Iniciación*, la *Propagación* y la *Terminación*. Con la finalidad de esclarecer aún más dicho fenómeno, se tomará como ejemplo la polimerización de uno de los monómeros de naturaleza olefínica, presente en la Ilustración 3.13, el *Propenonitrilo* (*Acrilonitrilo*), que industrialmente es empleado para producir fibras acrílicas que asemejan a la lana.

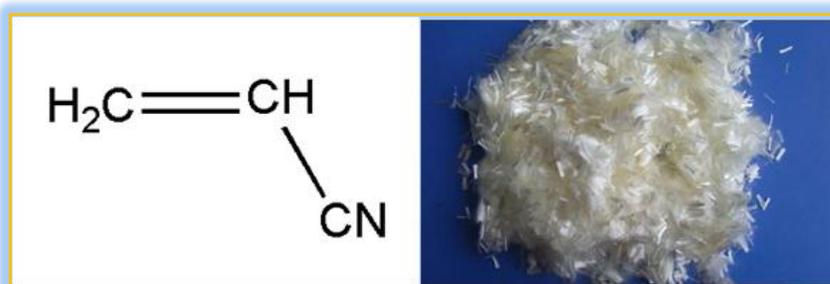


Ilustración 3.13 "*Monómero de Propenonitrilo*". La presencia de un doble enlace permite desencadenar reacciones de polimerización que originan una fibra llamada "Dacrón[®]" (Derecha), semejante a la lana⁴³.

Iniciación → En esta etapa, se comienza con la activación por ruptura homolítica de un catalizador (comúnmente un peróxido) que presenta la capacidad de originar radicales libres. Su activación puede llevarse a cabo mediante *Descomposición Térmica*, *Fotólisis*, *Reacción Redox*, *Radiación Ionizante*, *Electrólisis* y *Estrés Ultrasónico*. Algunos de los iniciadores más sobresalientes son el *Peróxido de Hidrógeno*, *Peróxido de Benzoilo*, *Peroxodisulfatos* y *Azoderivados*

(Ilustración 3.14). Sin importar el estímulo energético que se utilice para provocar la activación, todos siguen el comportamiento general de la excitación electrónica, transmitida del estímulo energético al enlace, generando la separación de electrones.

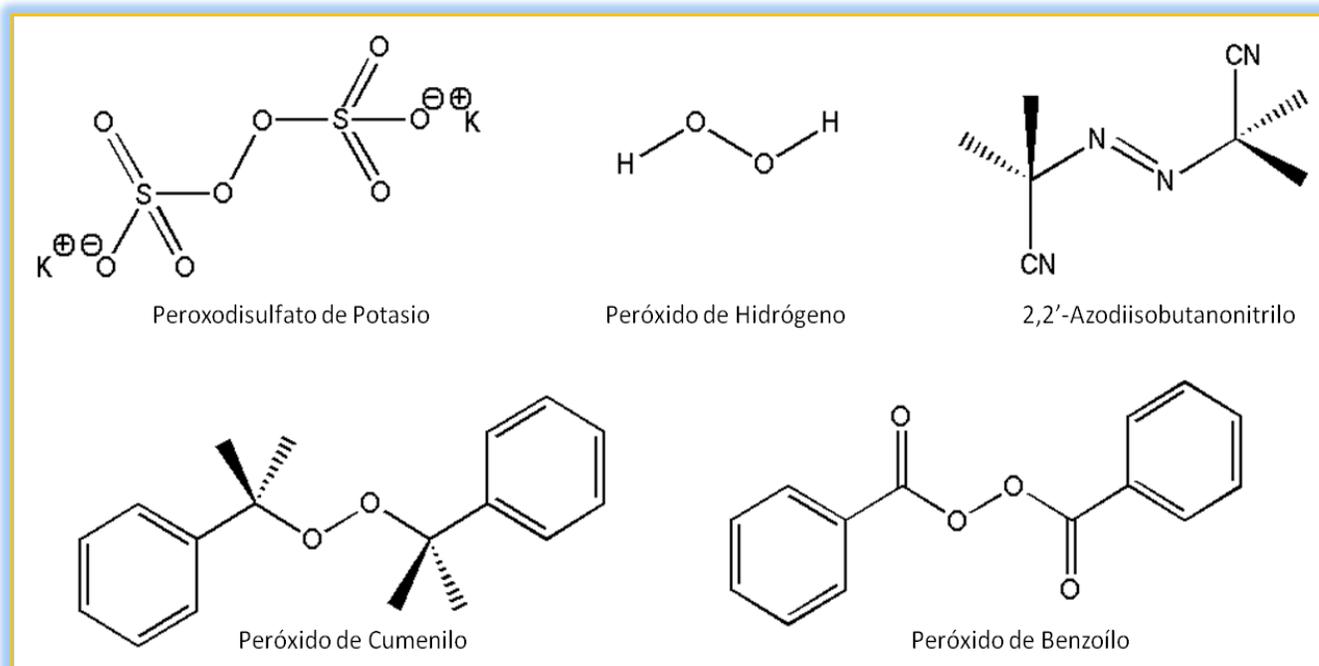


Ilustración 3.14 "Especies Químicas más Comunes que Fungen como Iniciadores de la Polimerización".

Supóngase que se realizará la polimerización por radicales libres del ya antes mencionado *Propenonitrilo* y que se empleará como iniciador, al *Peróxido de Benzoílo*. El mecanismo de reacción de *Iniciación* podría tener lugar según la Ilustración 3.15. El estímulo energético aplicado al Peróxido de Benzoílo, aumentaría la energía del enlace más reactivo, que es el que se encuentra entre la unión de los dos oxígenos, rompiendo la degeneración de los orbitales y generando la ruptura homolítica. De esta manera se obtendrían 2 radicales capaces de atacar a una especie con exceso de electrones, como por ejemplo, un monómero.

Propagación → Posteriormente, una vez que el radical libre ha sido formado, éste atacará a un monómero que sea capaz también de sufrir una ruptura

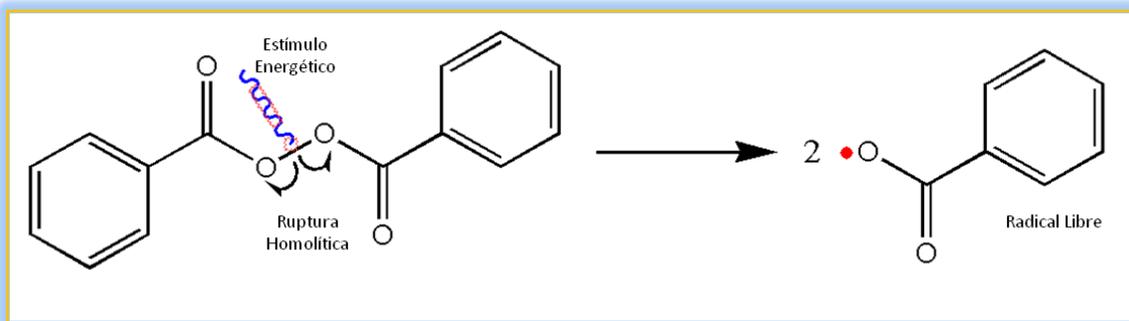


Ilustración 3.15 "Mecanismo de Polimerización por Adición". Etapa de *Iniciación*. Un estímulo energético (línea ondulada azul) es capaz de provocar la ruptura homolítica del iniciador (Peróxido de Benzoilo), con el propósito de generar especies con electrones desapareados (punto rojo) que den lugar a radicales libres.

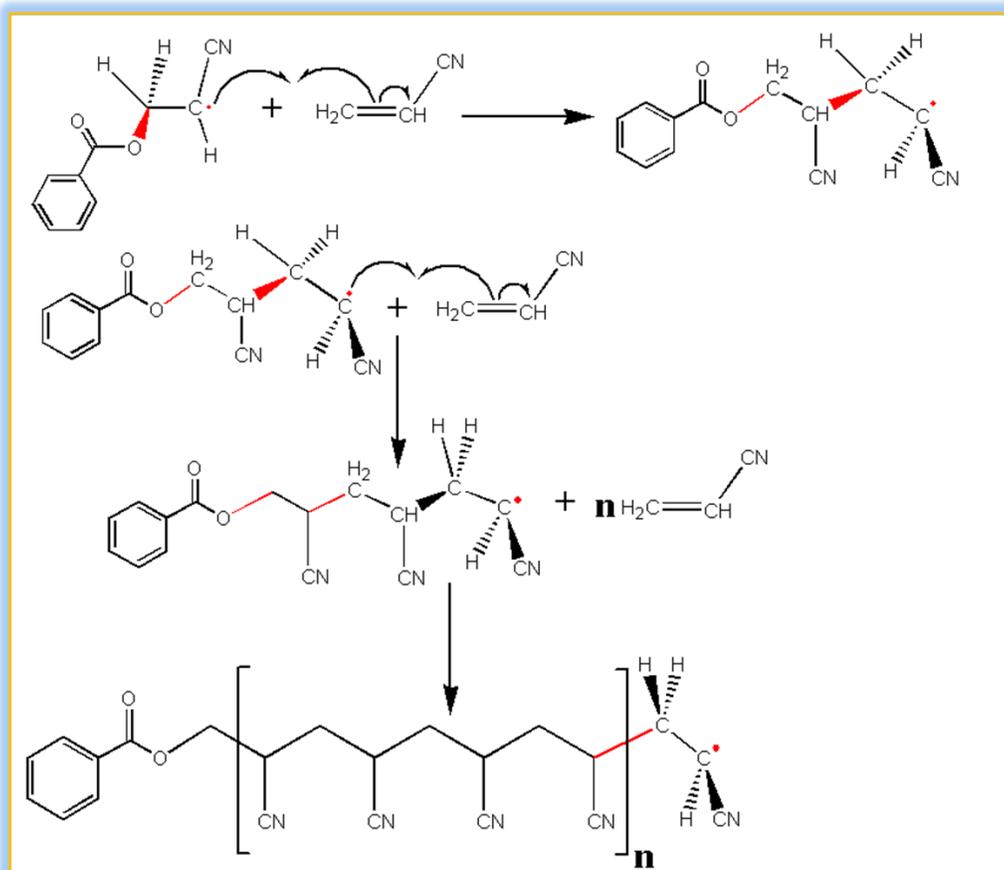
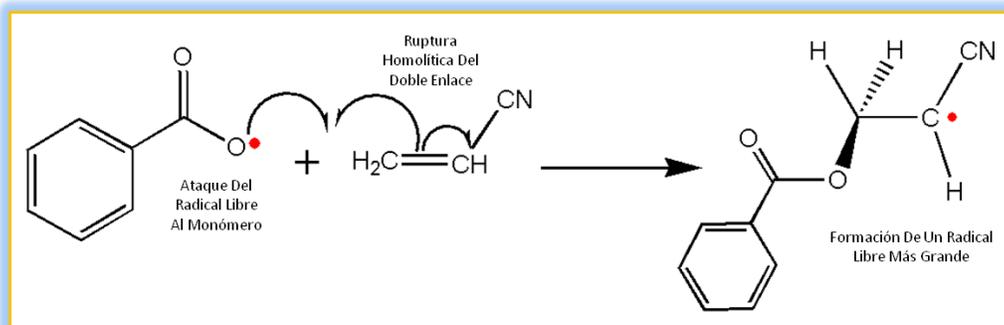


Ilustración 3.16 "Mecanismo de Polimerización por Adición". Etapa de *Propagación*. El radical libre formado por el iniciador, estimula la ruptura homolítica de un segundo enlace, pero esta vez en una molécula de monómero, creándose un radical libre derivado de la adición entre ellos. Luego se desata una reacción en cadena de adiciones sucesivas que dan origen al crecimiento del polímero. Aquí se muestra la propagación para el monómero de *Propenonitrilo*.

homolítica para formar un nuevo enlace sencillo y al mismo tiempo mantener un electrón desapareado. Es así que, una vez que el proceso de *Propagación* (Ilustración 3.16) ha tomado inicio, una serie de reacciones en cadena es puesta en marcha y se va rigiendo por leyes probabilísticas, es decir que las interacciones entre radical libre-monómero, sucederán continuamente por *ocurrencia conjunta*, hasta que la concentración de los monómeros disminuya debido al crecimiento de cadena del polímero en formación.

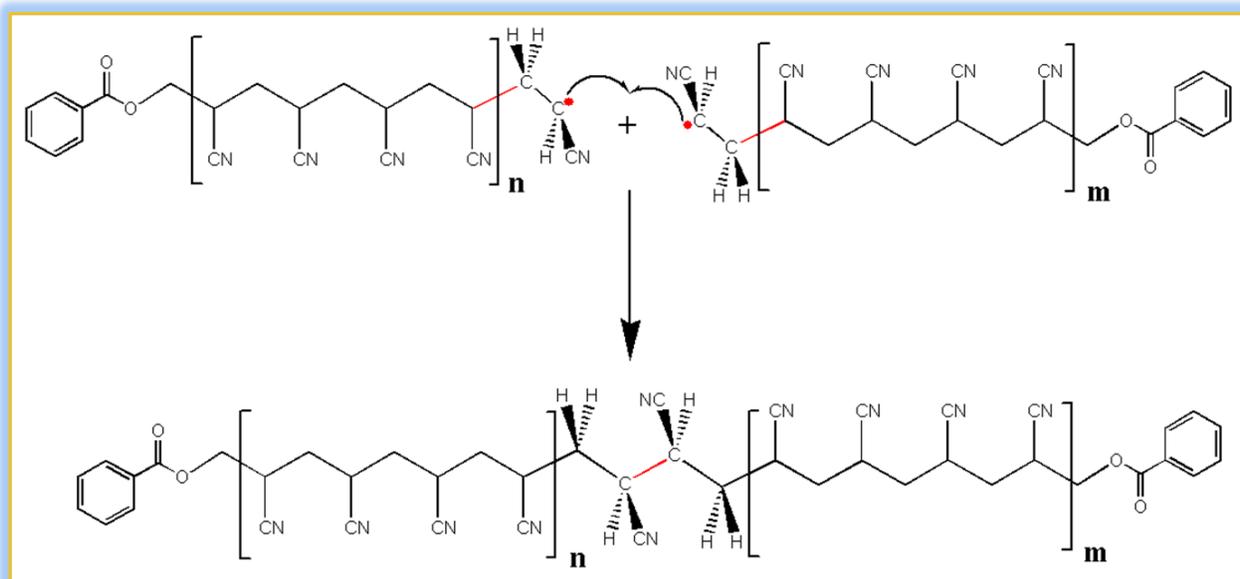


Ilustración 3.17 "Mecanismo de Polimerización por Adición". Etapa de *Terminación*. Cuando dos extremos de cadena, con un número de unidades monoméricas hipotéticas "m" y "n", que presentan electrones desapareados se encuentran, los electrones se aparean para formar un enlace de "término", que anula la reactividad radicalaria en la nueva cadena formada, generándose así el polímero final.

Terminación → Ahora, considérese que, en el medio de reacción de polimerización, diferentes longitudes de cadena han sido formadas por acción de la etapa de *Propagación* y que la concentración de monómero presenta un decremento considerable que hace menos probable la interacción entre *radical libre-monómero*. Por el contrario el aumento de cadenas de diversos tamaños provocará que éstas reaccionen entre sí para aparear sus electrones que están formando parte de un radical libre. Si eventualmente esto ocurre, dos cadenas, con número de unidades monoméricas diferentes "m" y "n", reaccionarán para formar

un enlace que cerrará los extremos de reacción, completándose de esta manera una cadena polimérica de tamaño “ p ” (Ilustración 3.17).

Es necesario aclarar que, la etapa de *Terminación*, originará diversos tipos de cadenas, aunque predominará una de tamaño promedio. Los diversos tipos de tamaños de cadena polimérica presentes se sintetizarán estadísticamente conforme al modelo de una distribución *Gaussiana*. En el apartado 7.1, llamado *Cálculo de Pesos Moleculares Poliméricos*, se ahondará en el tema.

Como pudo notarse, el mecanismo de reacción de la Polimerización consiste en tres etapas que se desarrollan conforme a las condiciones aplicadas sobre el sistema. Cuando se hacen reaccionar dos monómeros de diferente estructura, el mecanismo es semejante al que se lleva a cabo para una única especie monomérica, pero con las consecuencias inmanentes de estructuras y secuencias de cadena mucho más complejas; si es que no se opera bajo condiciones de reacción más selectivas (Catalizadores *Ziegler-Natta* o *Kaminsky*).

Debe agregarse que, el mecanismo de *Adición*, además de presentarse como un proceso de formación de radicales, puede desarrollarse mediante 2 mecanismos adicionales, y que someramente hablando, consisten en la formación de cationes y/o aniones en el monómero debido a la reacción entre un ácido o base de *Lewis* que provoca también una reacción en cadena. Puesto que el mecanismo presente en las reacciones derivadas por el *Estrés Ultrasónico* mantienen una naturaleza radicalaria, los mecanismos catiónicos y aniónicos no serán tema de profundización en esta obra.

Reacción de Polimerización por Condensación: Por otro lado, se tiene la *Polimerización por Condensación*, que se cumple en el momento que se hacen reaccionar dos monómeros con bifuncionalidades químicas susceptibles a condensarse (o fusionarse), y que en el proceso, liberan moléculas de bajo peso molecular. A diferencia del mecanismo por *Adición*, la *Condensación* no presenta en sí tres fases diferenciadas involucrando la presencia de radicales libres, sino que, existe una serie de etapas de reacción que involucra un desplazamiento y deslocalización de pares de electrones que generan nuevos enlaces entre las dos

funcionalidades químicas. La cadena del polímero, va creciendo por reacciones entre los productos de una primera etapa de condensación, llamados dímeros, que a su vez reaccionan entre sí para formar tetrámeros en una segunda etapa; los tetrámeros formarán *a posteriori* octámeros y así sucesivamente, mediante un proceso iterativo. Sin embargo, este mecanismo exponencial es “ideal”, pues un dímero, podría condensarse con un pentámero, generando así, un heptámero. Es decir, que el número de combinaciones es también aleatorio.

Con el objeto de ejemplificar el mecanismo, se recurrirá a la explicación en la elaboración de un material que es, actualmente, un famoso contaminante: el *Polietilenteraftalato (PET)*. Este material se origina por la reacción inicial entre *Etanodiol (Etilenglicol)* y el *Ácido p-Bencenodioico (Ácido Tereftálico)*.

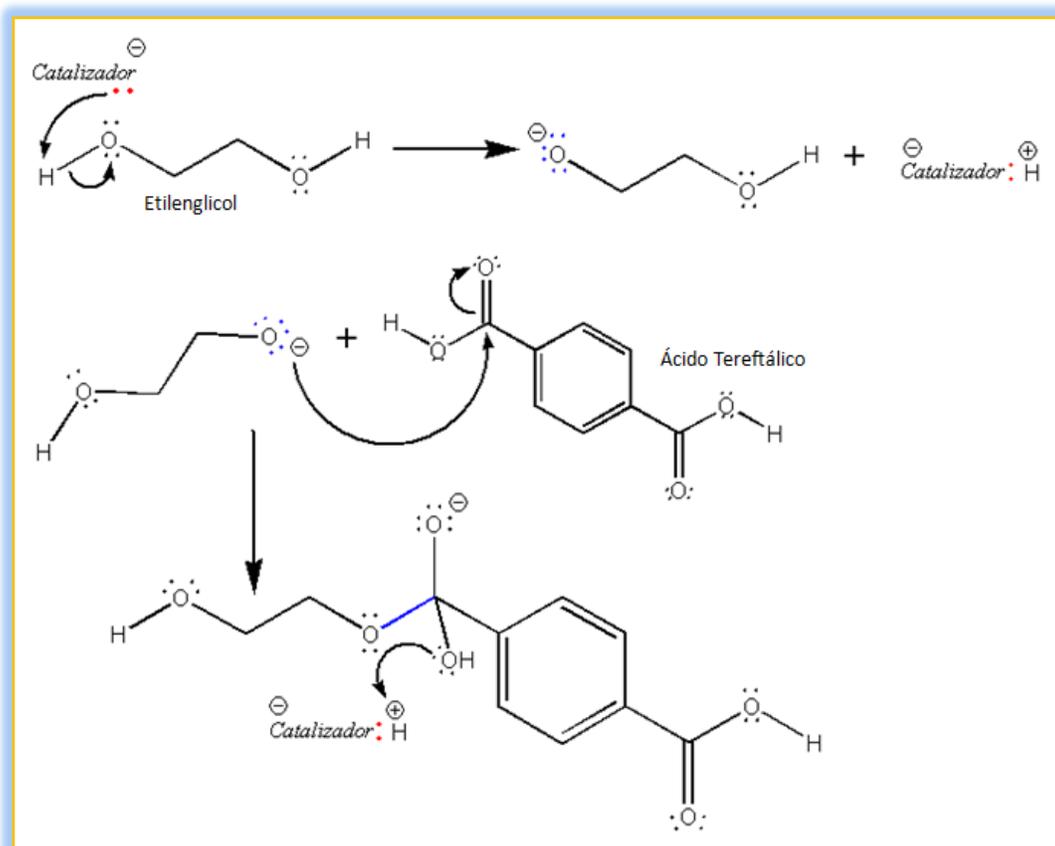


Ilustración 3.18 "Mecanismo de Polimerización por Condensación". Reacción de Esterificación para la síntesis de *Polietilenteraftalato (PET)*. Primeramente, un catalizador favorece la formación de un alcóxido que crea un nucleófilo capaz de condensarse con un grupo carbonilo presente en el *Ácido Tereftálico*. La última estructura química, muestra la protonación del grupo hidróxido original del ácido carboxílico y la regeneración del catalizador.

Para que tal reacción comience, es necesario el uso de un catalizador que favorezca la producción de centros nucleófilos en una de las dos especies reaccionantes. Méndez describe que, durante la producción de *PET*, se utiliza generalmente Óxido Antimonioso (Sb_2O_3) o Triacetato de Antimonio (III) $Sb(CH_3COO)_3$. (2016, párrafo 17). Cualquiera de las especies mencionadas, a razón de una deficiencia de electrones y en presencia de agua, serán capaces de generar un aducto de coordinación con ésta última, lo que le conferirá a los primeros, una carga formal negativa, creándose así un centro de naturaleza nucleofílica. Una vez que el nucleófilo se ha formado, es él, quien desprotona a uno de los dos grupos hidróxido presentes en el *Etilenglicol*, para formar un alcóxido. Luego, el alcóxido atacará el centro reactivo de uno de los 2 grupos carbonilo presentes en la molécula de *Ácido Tereftálico*, generando una deslocalización de electrones y una consecuente formación de agua en el intermediario de reacción (Ilustración 3.18).

Poco después, la molécula de agua formada en el intermediario tenderá a ser eliminada de éste para regenerar la estabilidad electrónica y permitir la obtención de un dímero (compuesto por los 2 especies químicas iniciales) que posea 2 sitios de condensación activos (Ilustración 3.19). De igual forma se comienza la generación de una molécula de bajo peso molecular proveniente de la eliminación. Es evidente que tal proceso no se realiza, conforme transcurre el tiempo, con un sólo par de monómeros, más bien, esta reacción ocurre simultáneamente al igual que otras, desarrollándose una primera etapa de dimerización.

Inmediatamente después de esta dimerización, puede acontecer que, el catalizador, ataque al grupo hidróxido de un dímero formado o nuevamente a un extremo reactivo de una molécula de *Etilenglicol* (Observe los mecanismos en las Ilustraciones 3.20 a 3.23). Entonces, una nueva etapa de condensación tendrá lugar, fomentando la formación, en este caso de un trímero. Análogamente, figúrese que, en lugar de la reacción entre el dímero formado en la primera etapa y el *Etilenglicol*, sean dos dímeros las especies reaccionantes durante la segunda etapa de reacción y que en consecuencia se condensan.

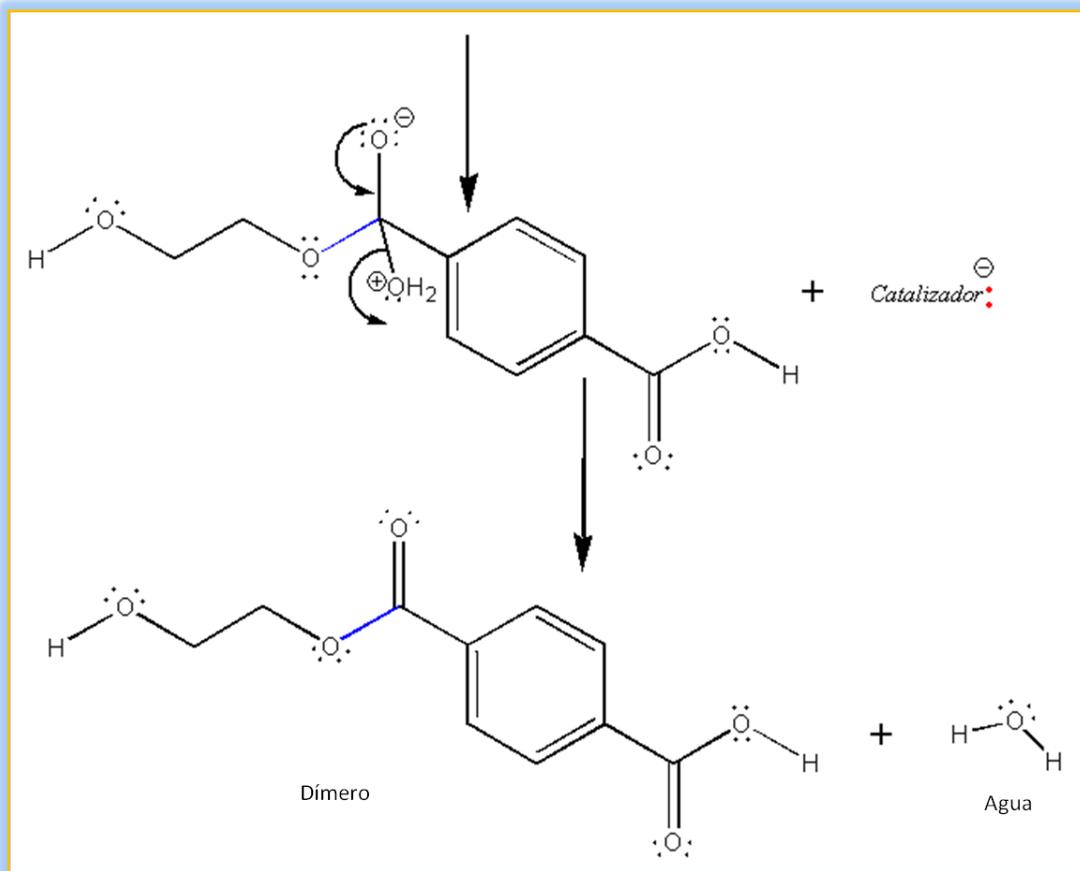


Ilustración 3.19 "Mecanismo de Polimerización por Condensación (Continuación-1)". Esta reacción genera un primer dímero con doble funcionalidad susceptible a condensaciones posteriores. Los extremos del compuesto final presentan dos grupos funcionales capaces de continuar una nueva etapa de condensación.

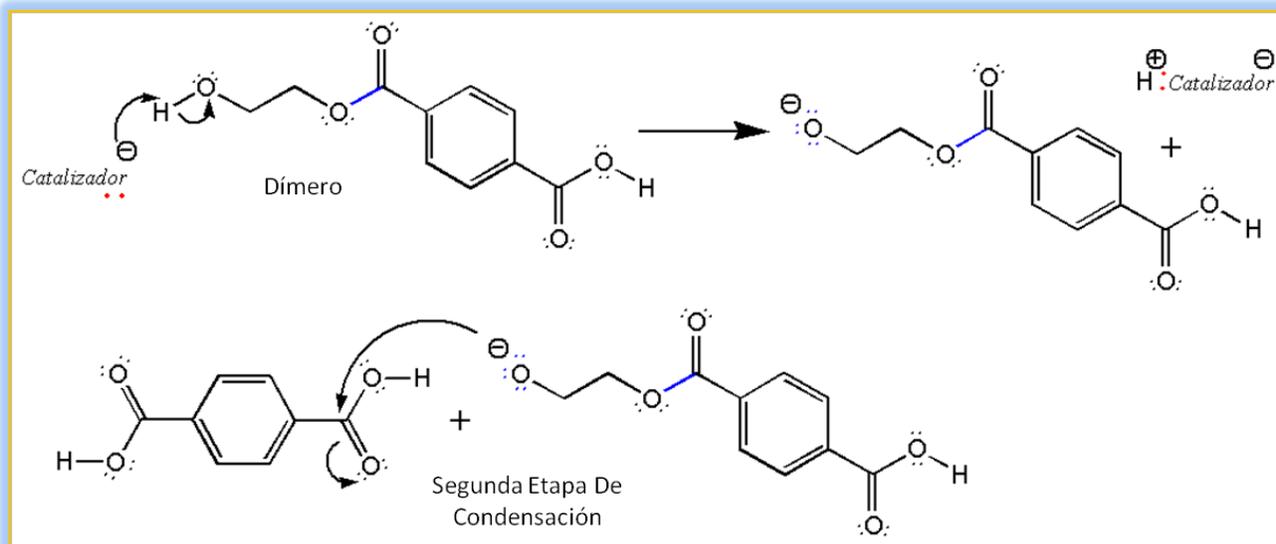


Ilustración 3.20 "Mecanismo de Polimerización por Condensación (Continuación-2)". Una vez que se ha formado un dímero, es posible que el catalizador reaccione con éste, generando desprotonación y formación de un nuevo alcóxido, capaz de condensarse durante una segunda etapa. Aquí se muestra un dímero en su estado *alcóxi*, condensándose con una segunda molécula de *Ácido Tereftálico*.

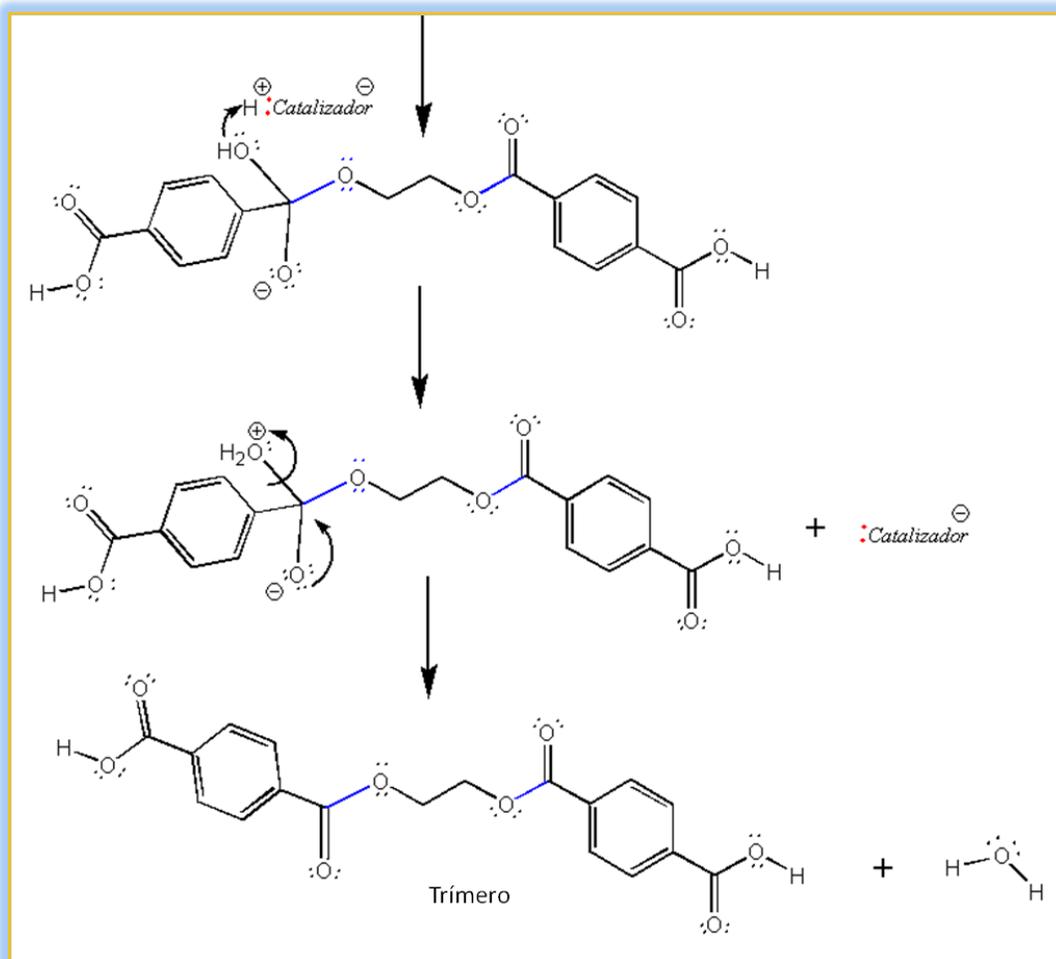


Ilustración 3.21 "Mecanismo de Polimerización por Condensación (Continuación-3)". Después del ataque nucleofílico por parte del dímero, la especie formada, semejante a aquella de la primera etapa, eliminará una molécula de agua para dar como resultado un *Trímero de Condensación*, compuesto por dos monómeros de *Ácido Tereftálico* y uno de *Etilenglicol*.

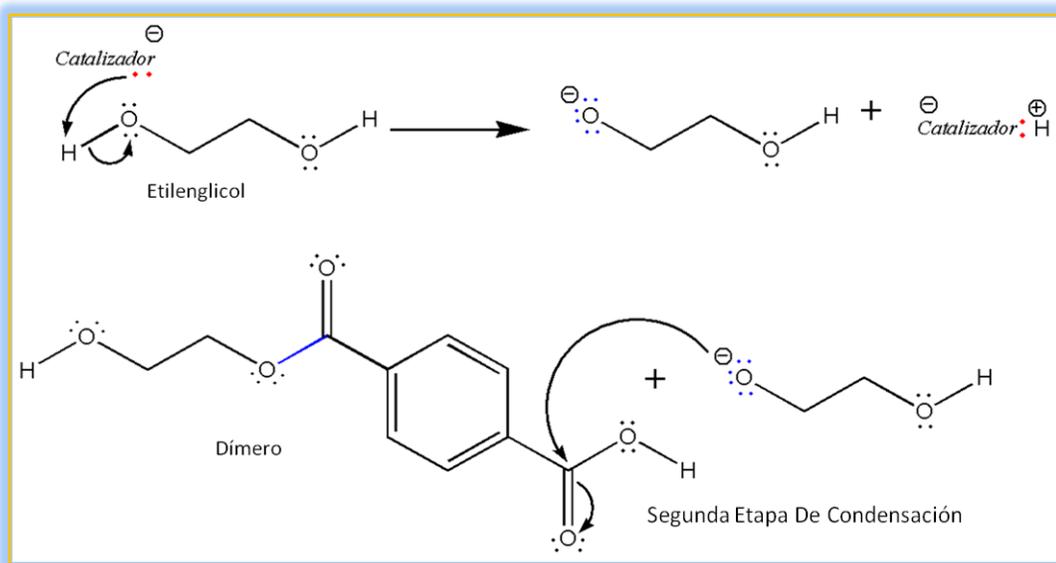


Ilustración 3.22 "Mecanismo De Polimerización Por Condensación (Continuación-4)". Alternativa de la segunda etapa de *Condensación*. El catalizador, en lugar de atacar nucleofílicamente a un dímero, reacciona con una molécula de *Etilenglicol* para formar el mismo alcóxido de la primera etapa y es éste quien se adiciona al grupo carbonilo restante, del dímero.

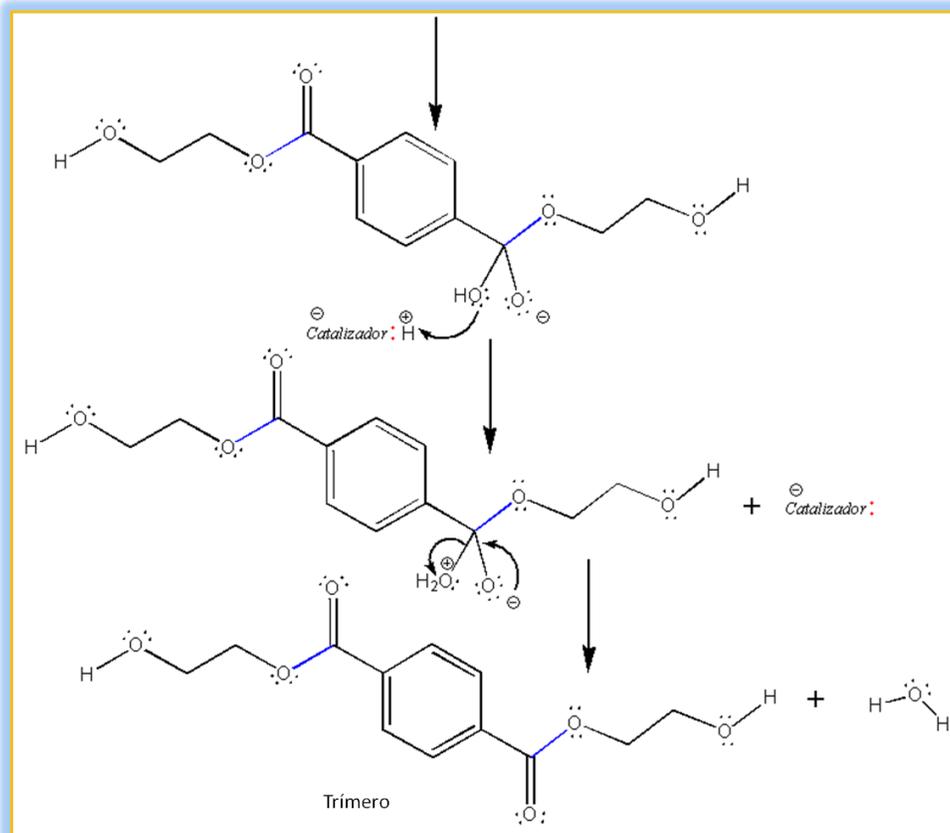


Ilustración 3.23 "Mecanismo de Polimerización por Condensación (Continuación-5)". Después de la unión entre alcóxido y dímero, al igual que en los mecanismos anteriores, una molécula de agua es liberada del intermediario como grupo saliente, para formar un trímero, ahora compuesto por dos monómeros de Etilenglicol y uno de Ácido Tereftálico.

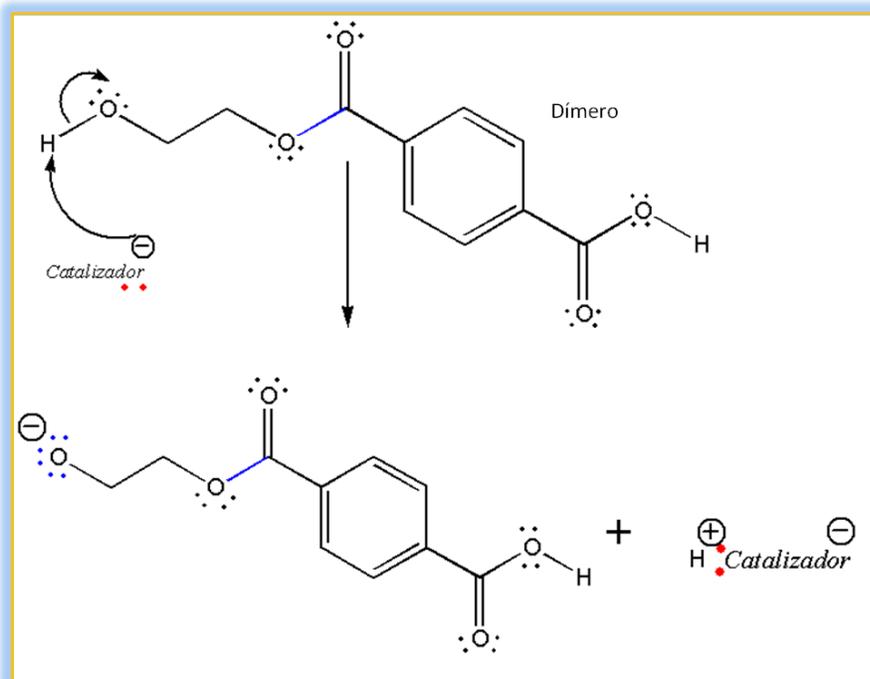


Ilustración 3.24 "Mecanismo de Polimerización por Condensación (Continuación-6)". Posterior a la primer etapa de Condensación, como ya se ha visto, el catalizador puede formar el alcóxido respectivo proveniente de un dímero, éste último, en lugar de unirse a un monómero, es probable que se condense con un segundo dímero que duplicará el tamaño de cadena (Vea la Ilustración 3.25).

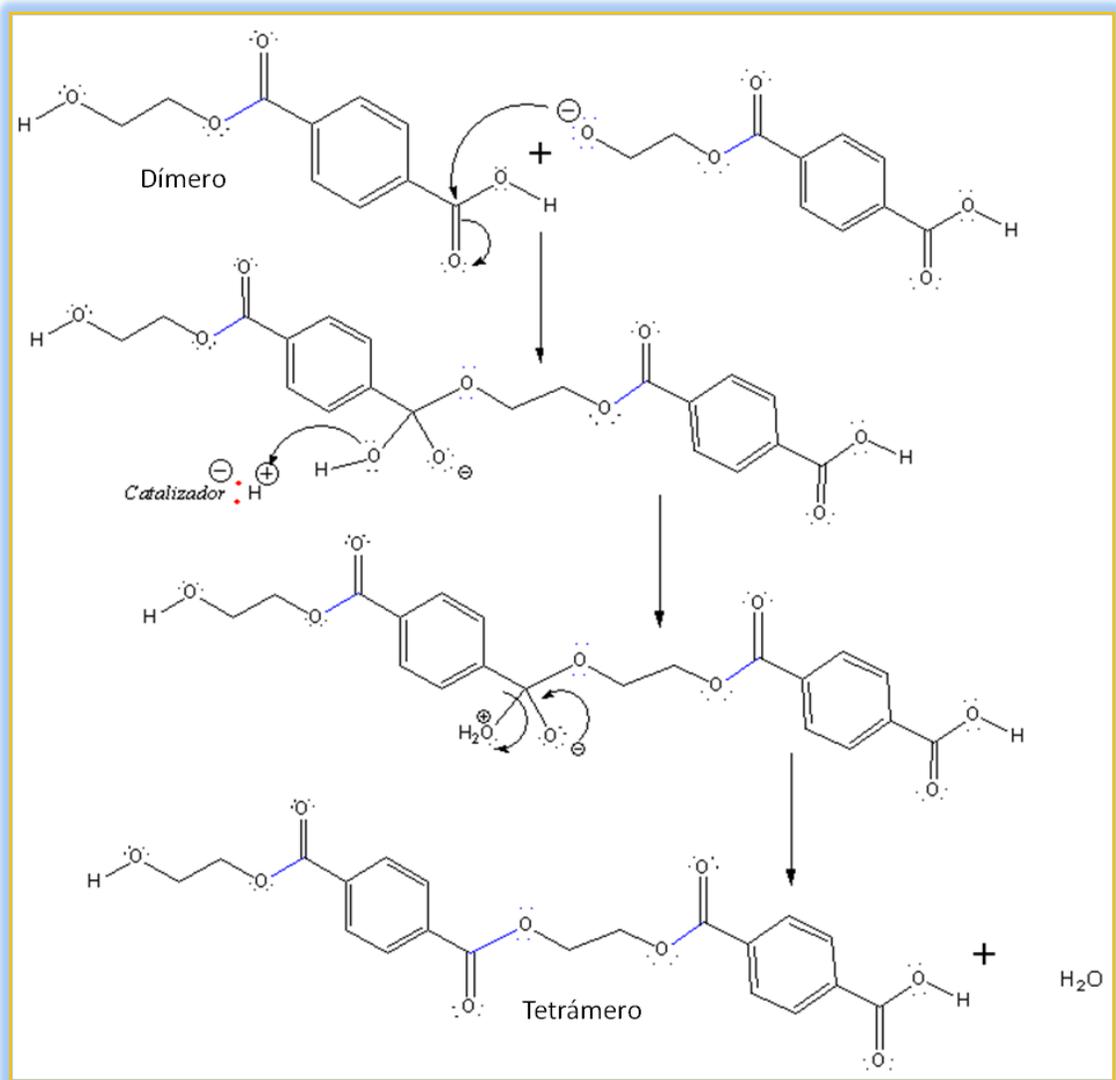


Ilustración 3.25 "Mecanismo de Polimerización por Condensación (Continuación-7)". El alcóxido derivado del dímero, reacciona en este caso con un segundo dímero para, después de la respectiva eliminación de agua, originar un tetrámero.

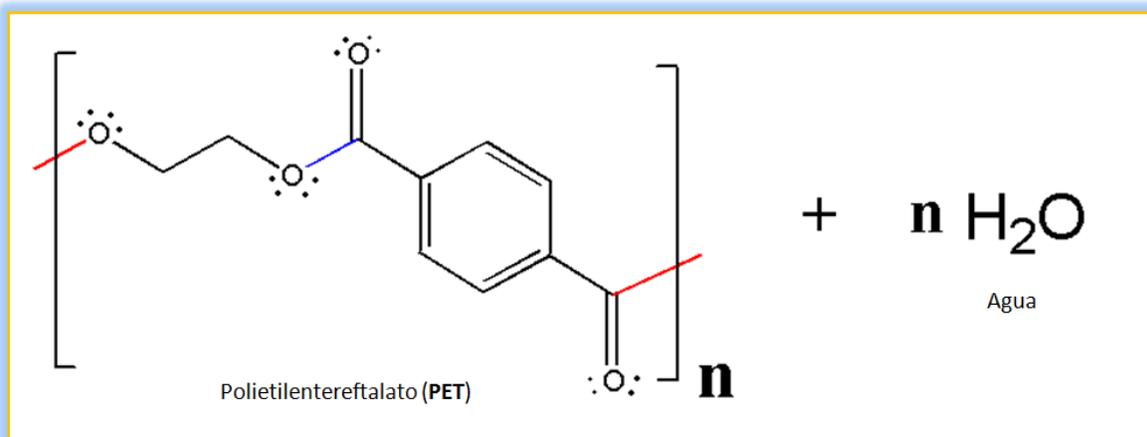


Ilustración 3.26 "Productos Finales de la Polimerización de Etilenglicol y Ácido Tereftálico". Sea cual sea la ocurrencia conjunta entre las uniones de los "n-meros" formados durante cada etapa de Condensación, la estructura alternada de los dos monómeros iniciales, se repetirá hasta la formación de una cadena polimérica de "n" secuencias de dímeros y el mismo número de moléculas de agua como subproducto.

Como puede predecirlo, se sintetizará ahora pues, un tetrámero (Ilustraciones 3.24 y 3.25). El mecanismo de reacción seguirá comportándose *ab íntegro*, como se ha ejemplificado, pero manteniendo su carácter probabilístico de *crecimiento de cadena por etapas*, y todas las opciones sintetizarán, el mismo producto, que para el arquetipo en cuestión, sería el *Polietilentereftalato (PET)*.

De manera similar, ocurrirá con otras especies químicas bifuncionales que sean sometidas a una reacción de *Polimerización por Condensación*, como en el caso de la reacción entre *Hexametildiamina* y *Cloruro de Sebacilo*, que dan pauta a la formación de *Nylon 6-10*, o entre el *Formaldehido* y el *Fenol* que generan la *Bakelita*; o más aún, la condensación que involucra a un *Poliol* y el *Toluendiisocianato*, sustancias responsables de la síntesis de *Poliuretanos*.

Cabe señalar, que con base en la tendencia general que muestran los mecanismos de polimerización aquí mostrados, puede aseverarse que una polimerización por adición da origen a la síntesis de *Homopolímeros* y *Copolímeros* y en contraste, una polimerización por condensación generará la obtención de sólo *Copolímeros* (a excepción de las lactamas y lactonas).

3.4.- ϕ Estructura Química Polimérica. Tacticidad ϕ

Ya que se conocen los mecanismos que permiten la síntesis de especies poliméricas, es necesario estudiar la disposición espacial que adquieren los átomos dentro de la cadena formada. Recuérdese que, sin importar el tipo de polimerización, ésta, se encuentra regida por aspectos probabilísticos y por ello, la configuración de cada macromolécula variará, aunque la mayoría tenderá a alcanzar un “tamaño promedio”. Sin embargo, dependiendo de algún tipo de catalizador, es posible causar en una cadena polimérica, la estereoregularidad (*tacticidad*) de sus átomos. Cabe señalar que en los polímeros, sólo aquellos derivados de monómeros que presentan un doble enlace (llamados comúnmente

Vinílicos) o enlaces dobles conjugados (*Dienos Conjugados*), ambos con grupos sustituyentes unidos a ellos (Ilustración 3.27), presentarán *Isomería por Estereoregularidad* o *Isomería Cis-Trans*, respectivamente (Brazel, 2012, pp. 40-43).

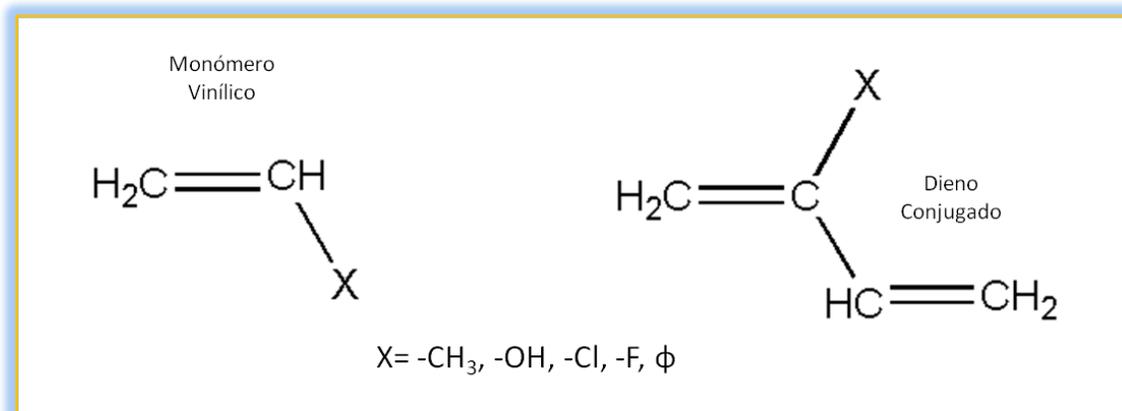


Ilustración 3.27 "Tipos de Monómeros Capaces de Formar Polímeros Isómeros". Los monómeros Vinílicos pueden producir polímeros con *Isomería por Estereoregularidad*, mientras que los *Dienos Conjugados* después de polimerizar, podrán manifestar *Isomería Cis-Trans*.

Isomería por Estereoregularidad: Si durante una reacción de polimerización que emplee para su formación a un monómero vinílico (*Estireno*, por ejemplo), se utilizan catalizadores clásicos tipo *Zigler-Natta* ($\text{Al}[(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{Cl}]-\text{TiCl}_3$) o catalizadores modernos como los de tipo *Kaminsky* (*Metalocenos*: $\text{Zr}[(\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2)\text{Cl}_2]$, $\text{Hf}[(\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2)\text{Cl}_2]$, $\text{Ti}[(\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2)\text{Cl}_2]$; por mencionar algunos), se obtendrán polímeros *Isotácticos* o *Sindiotácticos*. Un polímero *Isotáctico* mantiene la orientación de todos los sustituyentes "X", pertenecientes al monómero inicial, hacia un mismo lado de la cadena. En cambio, un polímero *Sindiotáctico*, se caracterizará por una alternancia regular de los grupos sustituyentes a cada lado de la cadena polimérica. Si durante la polimerización, ningún catalizador es empleado, como ya se vio, la reacción seguirá un mecanismo aleatorio y todos los sustituyentes se acomodarán al azar a lo largo de los lados de la macromolécula, propiciando así la formación de un polímero *Atáctico*. En la Ilustración 3.28, es posible observar los estereoisómeros resultantes de la polimerización, catalizada o no, del *Estireno*.

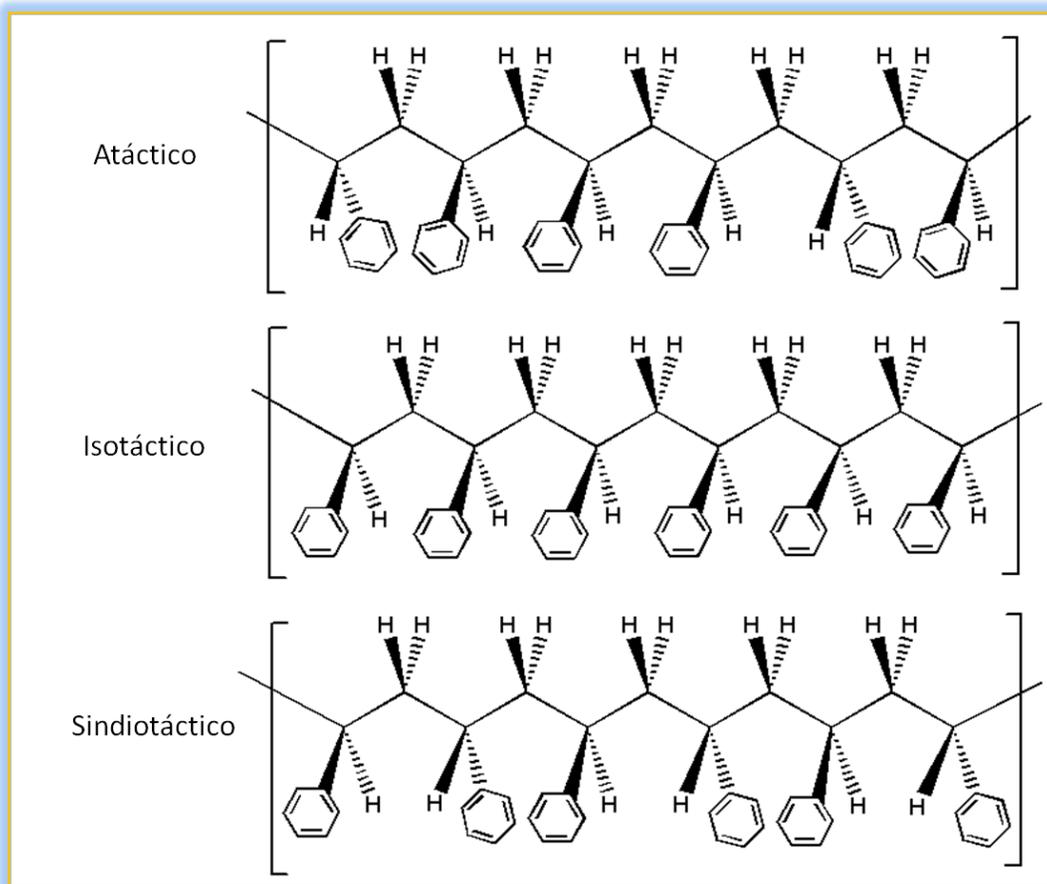


Ilustración 3.28 "Estereoisómeros de una Cadena Polimérica de Poliestireno". Observe como cada uno de los sustituyentes Fenilo, se orienta en diferentes direcciones. Por lo regular, los catalizadores Ziegler-Natta y los catalizadores tipo Kaminsky, son usados para controlar la estereoregularidad del polímero a sintetizar.

El mecanismo de reacción que involucra la obtención de polímeros con tacticidad específica, es complejo; pero superflamente puede ser descrito como una serie de reacciones sucesivas de complejación, entre un metal con deficiencia de pares electrónicos y un monómero con exceso de éstos, que funge como ligante. Una vez que éste último, se ha adicionado al sitio activo circunscrito por la esfera de coordinación, hay deslocalización electrónica y acto seguido, una transposición de carbocationes, que debido al efecto geométrico y estérico de otros grupos voluminosos unidos a la especie metálica, se insertan estereoespecíficamente manteniendo así la regularidad con respecto a la orientación del grupo "X" sustituyente. En la Ilustración 3.29, podrá encontrar ejemplificaciones de los catalizadores ya descritos.

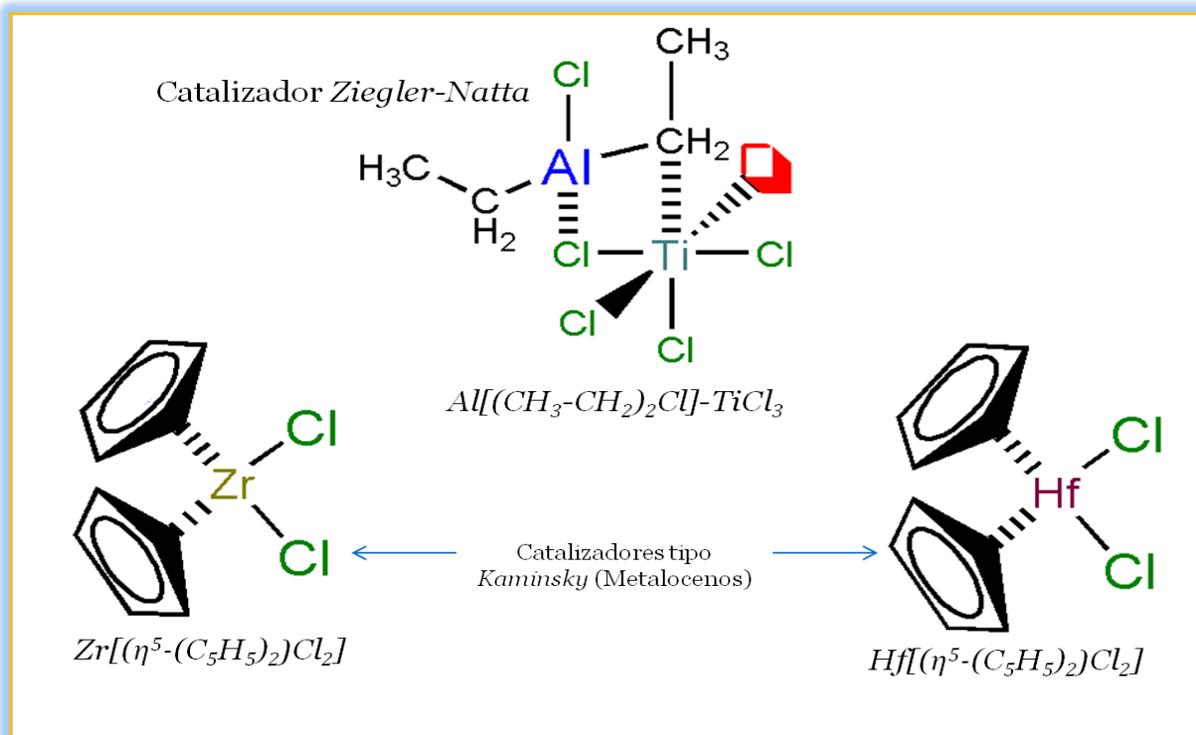


Ilustración 3.29 "Catalizadores Tipo Ziegler-Natta y Catalizadores Tipo Kaminsky". La principal diferencia entre ellos es, la estereoespecificidad que provocan en el producto polimérico sintetizado. Los del primer tipo, hoy en día ya no son utilizados ampliamente pues se ha demostrado que generan un menor efecto en la tacticidad del producto final, en comparación con los de segundo tipo, que por la presencia de ligantes ciclopentadienilo, comprometen la geometría y limitan aún más, las orientaciones del monómero, favoreciendo la creación de un producto de síntesis casi completamente estereoregular.

Ahora, conviene mencionar que, si bien, al emplear catalizadores, se produce una orientación específica a nivel molecular, es este fenómeno el responsable de que propiedades físicas a nivel macroscópico se presenten en el material. Por ejemplo, para el caso del *Polipropileno*, su isómero *Atáctico*, que presenta a todos los grupos metilo (-CH₃) sustituyentes en orientaciones azarosas, es un material con consistencia chiclosa, caso contrario lo son sus isómeros *Sindiotáctico* e *Isotáctico*, los cuales presentan rigidez y dureza plástica. Así pues, esta diferencia microscópica, proporciona una mejora en cuanto a las propiedades en los materiales, permitiendo que puedan ser utilizados diariamente y todo gracias al uso de los catalizadores metalocénicos, que hoy por hoy, han desplazado prácticamente a los del tipo *Ziegler-Natta*, ya que aquéllos permiten un mejor rendimiento en la tacticidad final del producto.

El motivo por el cual, la tacticidad de un polímero influye en sus propiedades físicas y que pueden ser comparadas por el usuario, es nuevamente, el efecto estérico que se produce entre cadena y cadena. Retómese el ejemplo del *Polipropileno*; si después de un proceso de polimerización no catalizado, se comprueba su estructura, se encontrará que sus grupos metilo sustituyentes se encuentran ordenados irregularmente. Las interacciones y repulsiones energéticas creadas por los sustituyentes que se encontrarán juntos, evitará la yuxtaposición y acomodo de las cadenas en su forma energética más estable, facilitando la separación de ellas.

Lo contrario ocurre cuando se polimeriza mediante el uso de los catalizadores anteriormente mencionados, pues la cadena presenta estereoregularidad que le confiere simetría, creándose por tal causa, espacios idóneos para acomodar a los sustituyentes en posiciones concretas y de energías estables (Ilustración 3.30).

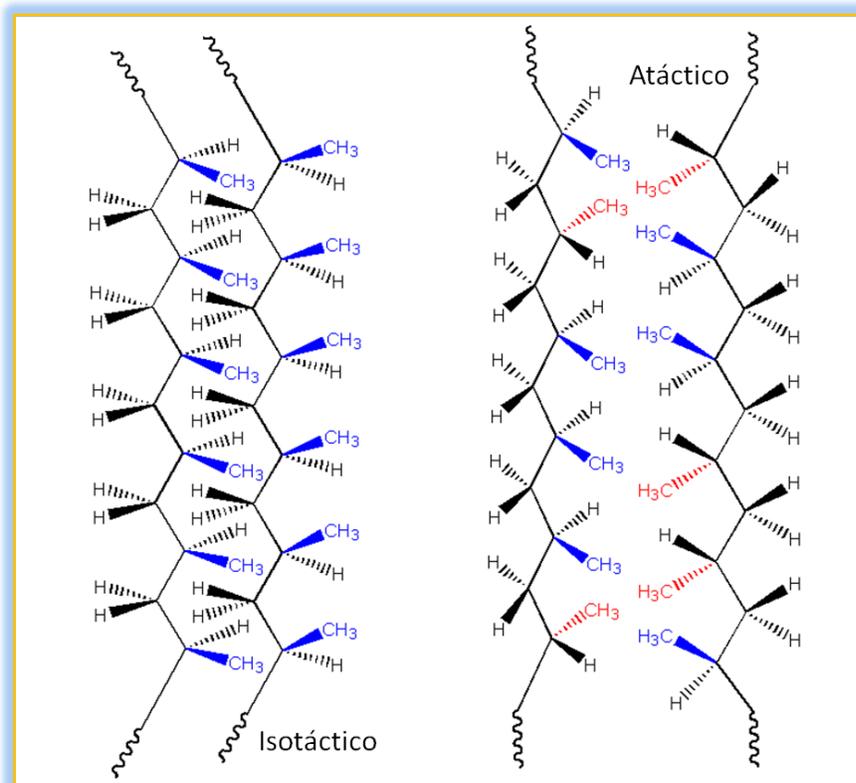


Ilustración 3.30 "Cadenas Isoméricas de Polipropileno". Se muestran dos pares de cadenas de polipropileno que presentan diferentes grados de empaquetamiento, a la izquierda se observan 2 con estereoisomería *Isotáctica*, las cuales se orientan de manera mucho más próxima entre sí que las de un isómero *Atáctica* (derecha).

En los ejemplos descritos, se ha considerado a un sólo sustituyente como un grupo capaz de generar efectos en la estereoregularidad del polímero, pero, en caso de presentarse sustituyentes diferentes, tales como X y X' , la asignación de especies isoméricas se vuelve un asunto mucho más complejo.

Isomería Tipo Cis-Trans: Por otra parte, los monómeros de naturaleza diénica, presentan, después de la polimerización, una estructura que se encuentra en dependencia de su posición con respecto al plano no rotatorio de un doble enlace. Haciendo memoria, sabrá que un dieno, al ser sometido a una reacción que lo polimerice, usará uno de sus enlaces dobles para unirse a otro monómero mientras que el restante se conservará (Ilustración 3.31).

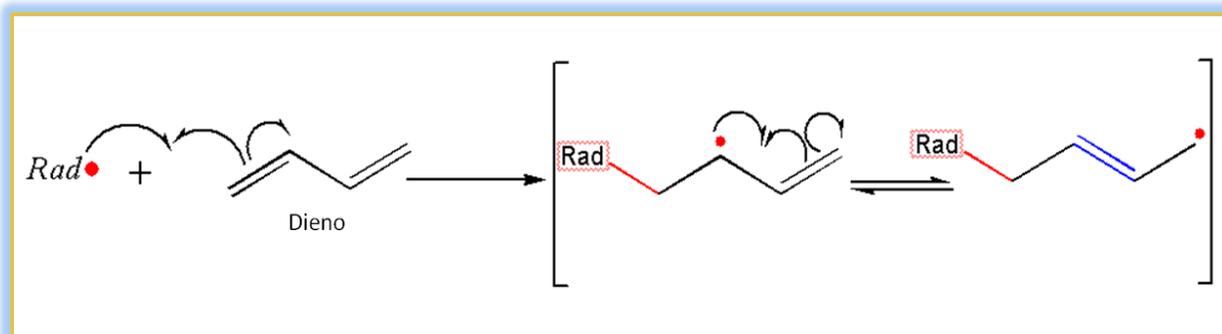


Ilustración 3.31 "Polimerización por Adición". Representación del doble enlace restante (azul) que yacerá dentro de la cadena polimérica derivada de adiciones sucesivas de monómeros diénicos. El punto rojo representa el electrón desapareado que continuará con el crecimiento de cadena.

Debido a ello, si el dieno llegase a presentar una estructura que tenga la posibilidad de derivar sustituyentes en las posiciones 2 o 3 de la cadena carbonada monomérica, entonces podrán sintetizarse polímeros con isomería *cis*, que hace referencia a que los sustituyentes iguales se ubican por un mismo lado del plano no rotario definido por el doble enlace remanente, o bien, isómeros *trans*, que manifestarán un orden alternado de los sustituyentes (arriba y abajo) con respecto al plano.

Generalmente, los polímeros que presentan esta clase de isomería, son todos aquéllos derivados del 2-metil-1,3-butadieno (*Isopreno*) o de su derivado análogo

el 2-cloro-1,3-butadieno (*Cloropreno*), ambos formadores de los elastómeros y hules que son empleados industrialmente para la elaboración de neumáticos, ligas, recubrimientos y suelas de zapato, por mencionar ejemplos.

En el caso del isómero *cis-2-metil-1,3-butadieno*, las cadenas adquieren una configuración irregular como consecuencia de la repulsión mutua entre los sustituyentes metilo de cadenas adyacentes, que les impide un empaquetamiento óptimo. Usualmente este isómero se emplea como materia prima para la obtención de bandas elásticas. Contrariamente, las cadenas del isómero *trans-2-metil-1,3-butadieno*, se ordenan en una estructura más regular debido a la separación de los grupos sustituyentes ya mencionados, otorgándole un acomodo intercadena con energías de repulsión más bajas, lo cual se refleja en una mayor rigidez y menor elasticidad del material (Observe la Ilustración 3.32).

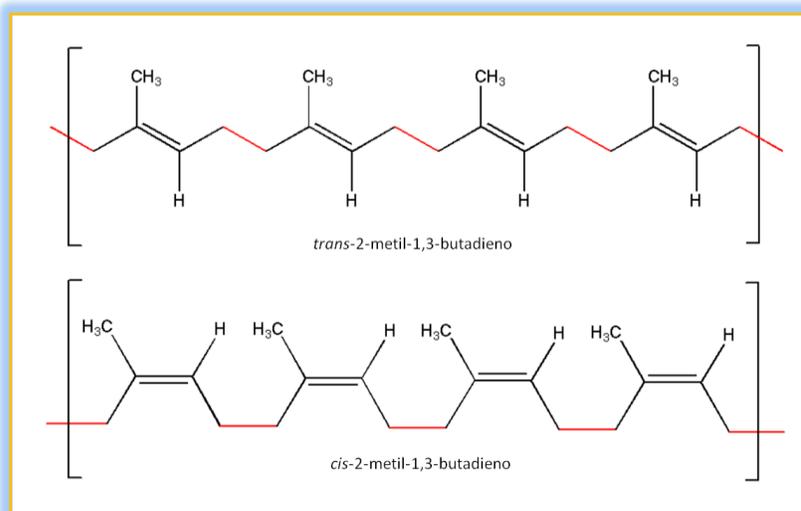


Ilustración 3.32 "Isómeros Cis-Trans del Poli-(2-Metil-1,3-Butadieno)". La orientación de los grupos metilo provoca que los espacios entre los grupos metilo se cierren o se abran en torno a las unidades monoméricas contiguas (denotadas por los enlaces en color rojo) de la cadena, repercutiendo en las propiedades físicas del producto final.

Es necesario prestar atención en el grupo sustituyente que influye directamente en la aparición de los isómeros *cis-trans*, pues en el caso ejemplificado, el grupo metilo es un marco de referencia de este tipo de isomería mas no es por sí mismo el grupo que la otorga, sino más bien los dos grupos metileno (-CH₂-), unidos al doble enlace.

3.5.- ϕ Situación Actual de la Contaminación Polimérica ϕ

Ya todos conocen una de las problemáticas actuales de mayor impacto en la sociedad. Y no, no se trata de la guerra, ni del inminente fin del mundo a causa del calentamiento global; se trata de hecho, de una de las consecuencias más palpables de décadas de descubrimientos sobre materiales que pretendieron revolucionar la vida del ser humano, y que, efectivamente, en todos los sentidos lo han hecho, pero que nunca fueron imaginados como sempiternos trozos *cuasi inmutables* que cambiarían el sentido de la contaminación. Así es, apreciable lector, se trata nada más y nada menos que de la contaminación causada por un sinnúmero de plásticos que cubren las calles o los basureros de alguna ciudad.

Todos han conocido o empleado una bolsa o botella de plástico que después de ser utilizada, es inmediatamente desechada y que terminará formando parte de algún paisaje de este mundo. El problema de la contaminación polimérica es realmente un asunto de las sociedades modernas. El crecimiento exponencial de la población y la alta demanda de productos, en donde se hacen presentes casi todos los polímeros ya mencionados en secciones anteriores, origina una alta producción de desechos que no es proporcional ante la prevalencia de falta de métodos eficientes de reprocesado de los mismos.

El problema de la contaminación polimérica comienza a ser un tema *en boga* por el año de 1988; debido a la creciente polución plástica, la *Sociedad de la Industria de los Plásticos* creó un sistema clasificatorio que beneficiara la pronta y sencilla identificación y catalogación de los residuos, que hoy en día sigue siendo utilizada (Ilustración 3.33). Éste, consistió en la identificación del polímero, utilizando un triángulo con un número inscrito en él y una sigla proveniente del nombre químico del material, para que de esta manera, se implementaran códigos en los envases o empaques que en un futuro cercano requirieran de un proceso de reciclado. (García, 2009, p.79).



Ilustración 3.33 "Código Numérico para la Identificación y Reciclaje de Polímeros". Cada número encerrado en el triángulo formado por las flechas corresponde a una sigla que hace alusión al polímero en cuestión. 1 → PET (Polietilenteraftalato), 2 → PEAD (Polietileno De Alta Densidad), 3 → PVC (Cloruro De Polivinilo), 4 → PEBD (Polietileno De Baja Densidad), 5 → PP (Polipropileno), 6 → PS (Poliestireno), 7 → Otros (Poliámidas, Resinas Epóxicas, Poliuretanos, etc.)⁴⁴.

De esta manera, se contaba con un método que permitía separar los tipos de polímeros y así destinarlos para su reprocesado o aplicaciones de reutilización. Incluso, bajo el nombre de la regla de las tres erres (**3R**) se pretendía fomentar en el público, el hábito de la separación de tales residuos, aunque a la fecha sigue siendo un tanto ineficiente pues no se hubo comprendido que la frase *Reducir, Reusar y Reciclar*, se encuentra jerarquizada, es decir, debe primero reducirse el consumo de materiales poliméricos o en su defecto reusarlos para que el proceso de reciclaje, se vuelva mínimo o en el mejor de los casos, inexistente (Lara, 2008, p. 46). Lastimosamente, al ritmo en el que se vive, los individuos por lo general, muestran un gran desinterés a la hora de implicarse en el tema y sobre todo, en la acción.

Mundialmente, estos métodos han sido una piedra angular en la lucha por la protección de la ecología, pero es en los países de la *Unión Europea* donde mayor prevalencia han tenido, ya que los medios de producción y el gobierno comparten la responsabilidad al momento de fomentar políticas de recolección y reutilización de los polímeros. Mientras tanto, en *Estados Unidos de América*, existen compañías privadas destinadas exclusivamente a la recolección de los residuos, lo que fomenta la competencia y la reducción de costos de reciclaje hasta en un 20% (Cristán & Gavilán, 2003, p. 77).

En desdoro de los países subdesarrollados, las políticas que pretenden fomentar la concientización ecológica-ambiental, por lo regular, son mal recibidas y no son puestas en marcha por la totalidad de los individuos, generando un mediano éxito. En 1993, aproximadamente en el mundo, se estima que se hubieron producido 1,000 millones de toneladas y que únicamente el 30% de éstas recibió algún tratamiento de reciclaje. Es evidente que, de aquella fecha hasta el día de hoy, la tasa de generación de residuos ha ido en aumento (*ibídem*, p. 75).

Sin embargo, el 5 de Junio de 2017, en *México*, se celebró el *Día Mundial del Medio Ambiente*, en donde se dieron a conocer las estadísticas nacionales de los *Gastos en Protección Ambiental (GPA)* (Ilustración 3.34). Según tales datos, en el 2015 se invirtieron 141,933 millones de pesos, de los cuales el 7.7% se destina para la gestión de residuos, o sea que aproximadamente se invierten 11 millones de pesos para tal fin (*INEGI*, 2017, p. 2).

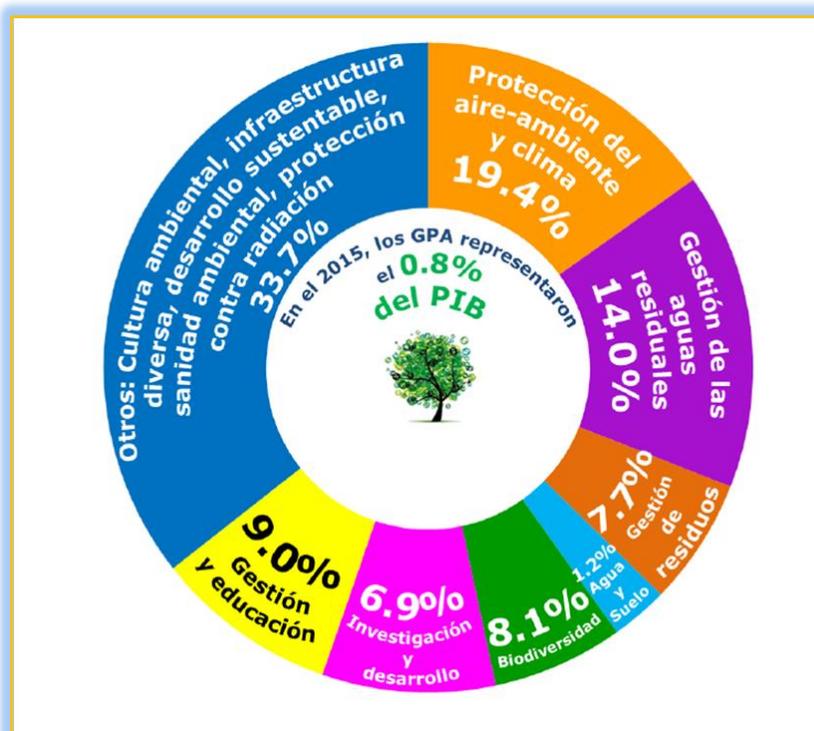


Ilustración 3.34 "Gastos en Protección Ambiental". Se muestran los diferentes tópicos en los que se invirtió en el 2015, el 0.8% del Producto Interno Bruto (PIB). Tomada de: *INEGI*, 2017.

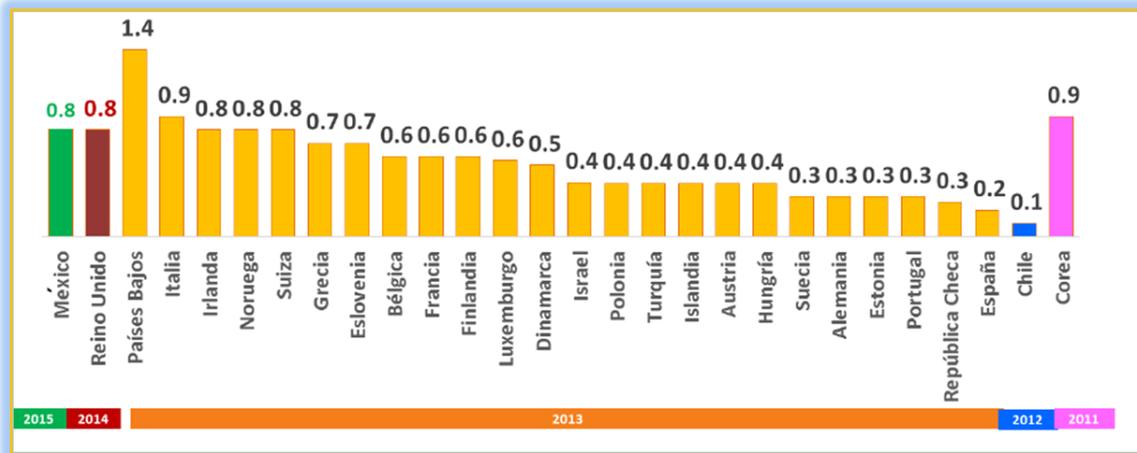


Ilustración 3.35 "Gastos en Protección Ambiental como Proporción del Producto Interno Bruto de Varios Países (2011-2015)". Tomada de: INEGI, 2017.

Por otra parte, con base en los datos recabados por la *Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE)*, los **GPA** realizados por *México* en dicho año, son comparables, en conformidad con la Ilustración 3.35, con los que efectuaron países como *Irlanda, Noruega y Suiza* e inclusive más altos que los de *Francia, Alemania y España* en el año 2012 (*ibídem*, p. 3). Este hito en la historia actual de *México* muestra que si bien, se han destinado recursos para el fomento en pos de una cultura de protección ambiental competitiva, será con educación y ayuda de las masas, en participación constante, que las estrategias ambientales podrán rendir frutos.

Ahora bien, una vez que se han sentado las bases de cómo y en qué se invierte en materia de protección ambiental, es imperativo conocer la cantidad de desechos poliméricos que se producen en *México* anualmente. *Cristán & Gavilán* muestran que de 1997 al 2001, el consumo aparente de *Resinas Termoplásticas* (es decir, como se explicó en el apartado 3.2 de esta sección, polímeros, a grandes rasgos reciclables) y de *Resinas Termofijas* (polímeros no reciclables) se encontraba en aumento, alcanzándose, en el 2001, la cifra de 3,014,408 de toneladas. El desglose de ésta última cantidad, pone en evidencia que las *Resinas Termoplásticas* se produjeron en mayor proporción que las *Termofijas* según lo que muestra la Ilustración 3.36. Los tipos de polímeros que más residuos generaron en el país en ese entonces, ordenados de manera descendente son el

Polietileno de Baja Densidad (PEBD), el Polipropileno (PP), el Polietileno de Alta Densidad (PEAD), el Cloruro de Polivinilo (PVC), el Polietilentereftalato (PET) y el Poliestireno (PS).

Aunado a lo anterior, en el 2000 el *Instituto Nacional de Recicladores*, describió las proporciones que componen la basura producida en la nación, concluyendo que el 11% de los residuos son de naturaleza polimérica (Ilustración 3.37). Por si fuera poco, aseguró que en *México* se generaban 1,121,000 toneladas de desechos plásticos y que de ellos, sólo el 12% se reciclaba.

Resina	CONSUMO APARENTE (TON)			
	1997	1998	1999	2001
<i>Resinas termoplásticas</i>	1,893,845	2,202,551	2,546,662	2,566,599
Policloruro de vinilo (PVC)	269,705	293,832	333,214	337,679
Poliestireno (PS)	216,131	240,756	257,926	153,346
Polipropileno (PP)	367,939	443,827	489,165	575,616
Polietileno alta densidad (PEAD)	418,839	472,193	507,506	552,915
Polietileno baja densidad (PEBD)	515,300	585,070	727,675	649,852
Polietilentereftalato (PET)	105,931	166,873	231,176	297,191
<i>Resinas termoestables</i>	377,198	408,778	439,707	447,809
Breas esterificadas	6,511	7,750	8,861	8,400
Diocilftalato (DOP)	53,150	59,510	60,453	60,617
Emulsiones PVA y acrílicas	85,026	89,933	97,290	88,527
Poliuretano	60, 992	65,091	74,099	69,152
Resinas alcídicas	30,500	34,404	37,892	38,352
Resinas fenol formaldehído	17,499	19,023	19,808	21,141
Resinas fumáricas	768	1,027	1,121	1,067
Resinas melamina formaldehído	9,212	9,743	10,485	12,192
Resinas maléicas	3,661	3,894	4,391	6,242
Resinas poliéster	35,200	40,565	42,724	53,536
Resinas urea formaldehído	74,679	77,838	82,583	88,583
Total	2,271,043	2,611,329	2,986,369	3,014,408

Ilustración 3.36 "Consumo Aparente de los Polímeros. México, 1997-2001". Tomada de: *Cristán & Gavilán*, 2003, p. 71.

COMPONENTE	%
Desechos orgánicos	47
Papel	14
Otros	14
Plásticos	11
Materiales peligrosos	10
Metales	2
Vidrio	2

Ilustración 3.37 "Composición Porcentual de la Basura en México". Tomada de: INARE, 2000.

Conjuntamente, la *Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ)*, se encarga año con año de recopilar la información pertinente respecto a las producción de los polímeros, lo que induce a vislumbrar la cantidad de materiales plásticos que son y serán, eventualmente, desechos. De acuerdo con el reporte anual del 2017 publicado por la asociación mencionada, en el año 2015 el consumo nacional aparente de *Resinas Sintéticas* (lo que involucra la totalidad de polímeros *Termoplásticos* y *Termofijos*) reportó una cantidad de 3,753,171 toneladas y en contraste, durante el 2016 se presentó un déficit del 4.7%, lo que implica que se redujo la producción, resultando así la cifra de 3,577,420 toneladas en ese año (Ilustración 3.38).

Producción y comercio exterior de las resinas sintéticas, 2015-2016 (Toneladas)				
	Producción*	Importación**	Exportación**	Consumo nacional aparente
2015	3,233,588	1,166,067	646,484	3,753,171
2016	3,351,248	921,662	695,490	3,577,420
Tasa de crecimiento	3.6	-21.0	7.6	-4.7

Fuente: *Elaboración con base en la EMIM del INEGI, rama 325, subrama 3252 y clasificación 325211.
 **Con base en el Sistema de Información de Comercio Exterior (SICM) de la Secretaría de Economía.

Ilustración 3.38 "Estadísticas Sobre la Producción de Resinas Sintéticas en México. 2015-2016". Tomada de: ANIQ, 2017, p. 127.

También, la ANIQ proporciona un escrutinio de la distribución de las *Resinas Sintéticas* con respecto a su producción de los años 2015 y 2016 (Ilustraciones 3.39 y 3.40). Afirma que el 96.5 % de todas las resinas sintetizadas pertenecen al rubro de los polímeros termoplásticos (mal llamadas por el ANIQ como *Resinas Poliméricas*) y que de éstas, los *Poliésteres*, el *Poliestireno* y el *Cloruro de Polivinilo* son los materiales principales que encabezan tal producción.

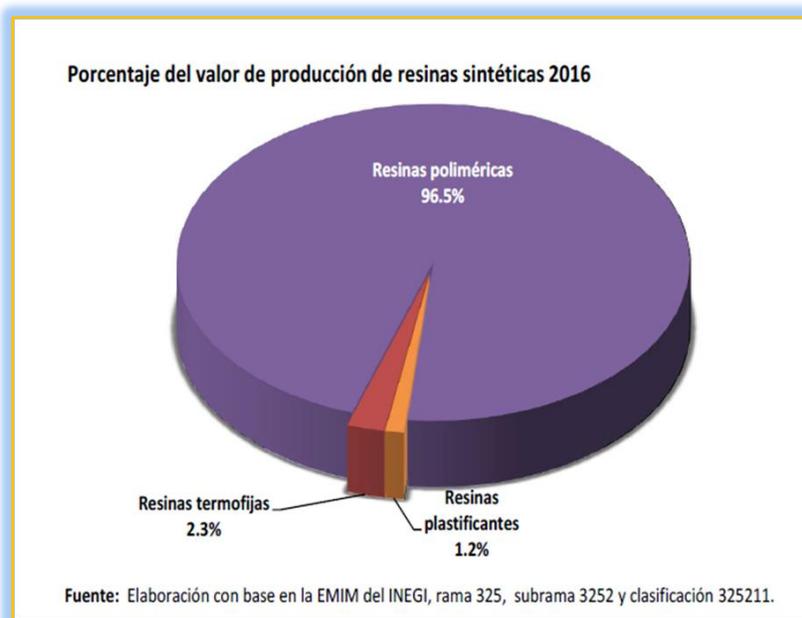


Ilustración 3.39 "Porcentaje del Producción de Resinas Sintéticas en México. 2016". Tomada de: ANIQ, 2017, p. 131.

Comparativo anual del valor de la producción, 2015-2016

		2015	2016
Resinas termofijas	Alcídicas	63,340	60,280
	Fenólicas	48,479	37,840
Resinas poliméricas	Acrílicas	131,707	122,375
	Policloruro de vinilo (PVC)	470,382	455,940
	Poliéster	756,259	709,682
	Poliestireno	602,916	526,934
	Otras resinas poliméricas	2,247,446	2,057,992
Resinas plastificantes	Compuestos de PVC	157,211	156,462
	Diocil ftalato (DOP)	83,480	48,865

Fuente: Elaboración con base en la EMIM del INEGI, rama 325, subrama 3252 y clasificación 325211.

Ilustración 3.40 "Comparación Anual de la Producción de Resinas Sintéticas en México para los Años 2015-2016". Tomada de: ANIQ, 2017, p. 131.

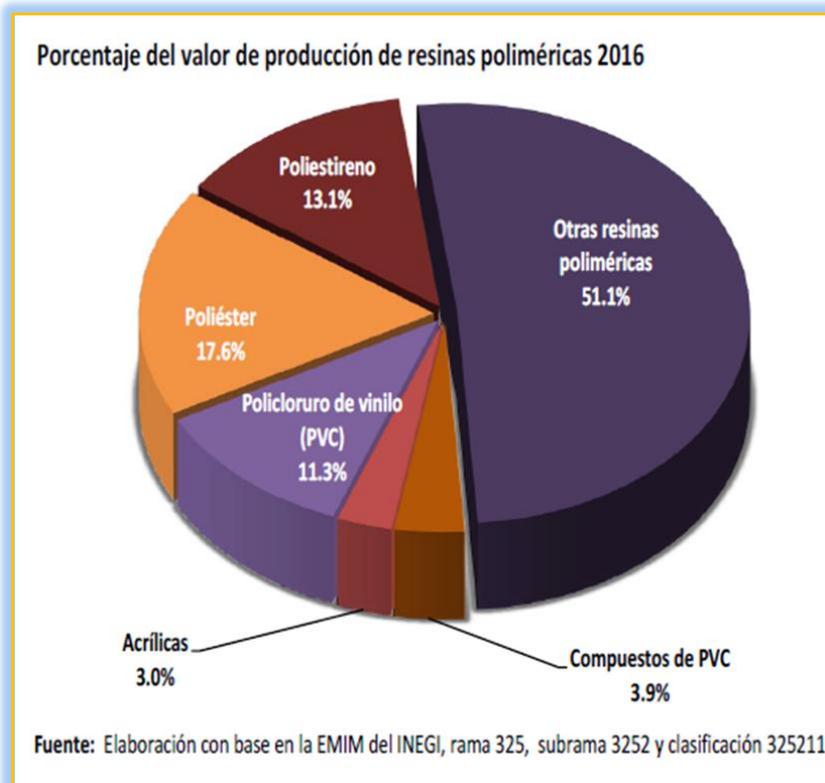


Ilustración 3.41 "Porcentaje de Producción de los Polímeros Termoplásticos en México. 2016". Tomada de: ANIQ, 2017, p. 132.

En la Ilustración 3.41, observará de una manera más detallada el comportamiento de los valores de producción. Note que según los datos expuestos en las Ilustraciones 3.36 y 3.40, en general, la producción de *Polietilentereftalato*, *Poliestireno* y *Policloruro de Vinilo*, ha ido a la alza y que, en especial el *Poliestireno*, ha aumentado su valor de producción drásticamente, en comparación con el reportado en el 2001. Por el contrario, la producción de *Resinas Termofijas* ha ido disminuyendo a diferencia de lo que ocurría hace poco más de 15 años, puesto que, de las casi 480 mil toneladas producidas, hoy en día se producen casi apenas 100 mil.

Los datos mostrados, pueden ser un marco de referencia para evaluar que las estrategias ambientales que se han implementado a nivel mundial y en el país (tales como la búsqueda de polímeros biodegradables o compósitos que remplazaran a los antiguos polímeros), han concientizado a la población sobre el uso y disposición de estos materiales, y también, que las grandes corporaciones, debido a la decadencia de la industria petroquímica y ante la alza de precios de

materia prima, optan por el reciclaje de sus propios desechos para fomentar la disminución de costos. A pesar de esto, es importante aclarar que los aumentos de producción de las *Resinas Sintéticas*, como las denomina la ANIQ, por lo menos en *México*, va en aumento como consecuencia unívoca al crecimiento exponencial de la población.

Parece ser que las cifras anuales de producción de residuos plásticos a lo largo y ancho de la tierra no cesan de crecer, pero, ¿Puede imaginar realmente el número de toneladas de desechos producidas en todo el mundo? Seguramente se estaría hablando de una cifra elevada y siendo exactos, según *Jiménez*, justo a la fecha, alrededor del mundo, esparcidas por mares, campos y ciudades, se hallan 8,000 millones de toneladas de residuos poliméricos, de los cuales, únicamente el 9% se ha reciclado (2017, párrafo 4-5). Así pues, es extremadamente necesario diseñar e implementar soluciones de reciclaje que sean rotundamente eficientes y a la vez baratas, sencillas y con el beneficio, *stricto sensu*, de la creación de materiales versátiles y reprocesables.



Ilustración 3.42 "Panoramas Mundiales de la Contaminación por Residuos Poliméricos". De izquierda a derecha y de arriba abajo: Basurero de computadoras en *Estados Unidos*, envase de *Poliestireno* flotando en el *Océano Pacífico*, contaminación de un río en *Taiwán* por *Polietilentereftalato*, relleno sanitario en *México*^{45, 46, 47, 48}.

4.0.- ψ Copolímeros en Bloque ψ

El presente subcapítulo, tiene como finalidad, dar a conocer las generalidades de nomenclatura y métodos de síntesis de los *Copolímeros en Bloque*. En el apartado 3.2 de este capítulo, usted pudo conocer tanto la clasificación general de los polímeros como su síntesis por medio de sus mecanismos de reacción. Allí se mencionó que pueden ser clasificados con base en el tipo de monómeros que los componen, derivándose de ello los *Homopolímeros*, que son macromoléculas de composición idéntica, con respecto al monómero que compone su cadena y comúnmente, forman parte de muchos de los materiales comerciales ya mencionados. Su ordenamiento espacial y secuencial presenta repetición prácticamente en toda su composición y por ello, no es necesario profundizar en el estudio de ésta, aunque sí de su estereoregularidad. En cambio, los *Copolímeros*, al estar formados por varios tipos de monómero, pueden adquirir diversas orientaciones, arreglos y estructuras que repercutirán directamente en sus propiedades mecánicas. Por si fuera poco, la síntesis de los mismos, requiere del conocimiento de sus propiedades físicas e incluso de creatividad, pues dependiendo de las proporciones de los monómeros participantes en la mezcla de reacción, se obtendrán diversas clases de materiales.

4.1.- ϕ Nomenclatura ϕ

Un *Copolímero*, se caracteriza por la presencia de 2 o más tipos de monómeros conformando sus cadenas poliméricas. Éstos, pueden estar dispuestos como series de fragmentos de tamaño, supóngase ξ , y otra de tamaño ψ que formarán bloques, de distinto número de monómeros M y N respectivamente y que se encontrarán unidas por sus extremos terminales (Ilustración 4.1). La *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)*, por sus singlas en inglés),

recomienda emplear el término *Copolímero en Bloque* al hacer alusión a este tipo de materiales y evitar las apelaciones *polímero de bloque* o *copolímero segmentado*. Adicionalmente, debe tenerse presente que los *Homopolímeros*, pueden presentar cadenas que muestren segmentos con diferente estereoisomería, dando lugar a diferentes comportamientos dentro de un mismo polímero. Por tal motivo *Allport & Janes*, consideran apropiado llamarlos como *Copolímeros De Estereobloque*, a pesar, claro está, de no estar integrados por 2 o más especies monoméricas (1973, p. xviii).

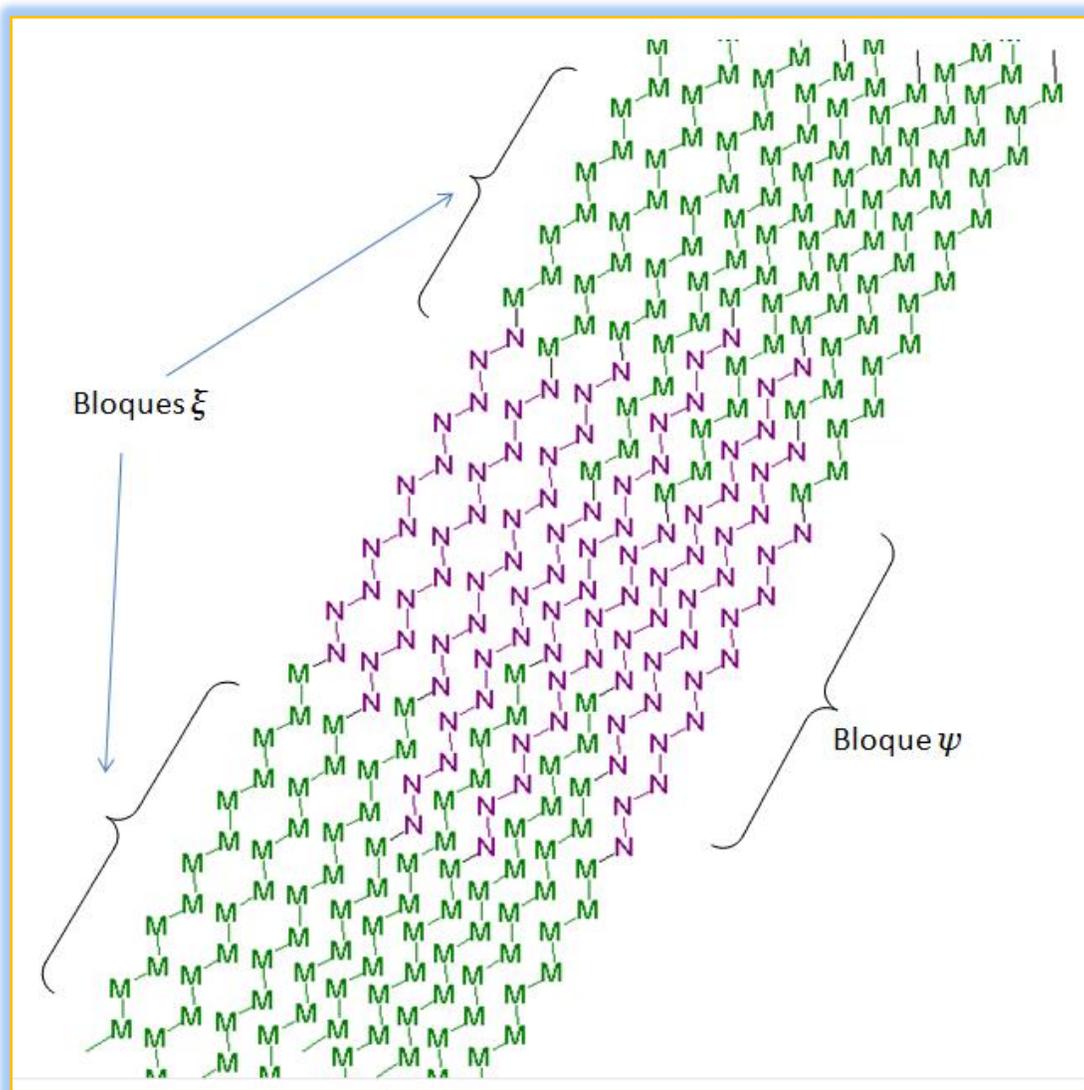


Ilustración 4.1 "Representación de Varias Cadenas Poliméricas de un Copolímero en Bloque". El bloque ξ del polímero M, se une al bloque ψ del polímero N alternadamente para formar la totalidad de la estructura macromolecular.

Una subclasificación de los *Copolímeros*, consta en designarlos según sea la disposición de los bloques en la cadena. Por ejemplo, si los bloques poliméricos se encuentran dispuestos en una misma cadena principal, se designará, como ya fue mencionado, con el nombre de *Copolímero en Bloque*. Pero si, existe una cadena principal de un tipo polimérico exclusivo de monómeros M , y a él penden cadenas poliméricas del monómero N , se tratará entonces, de un *Copolímero de Injerto* (Ilustración 4.2).

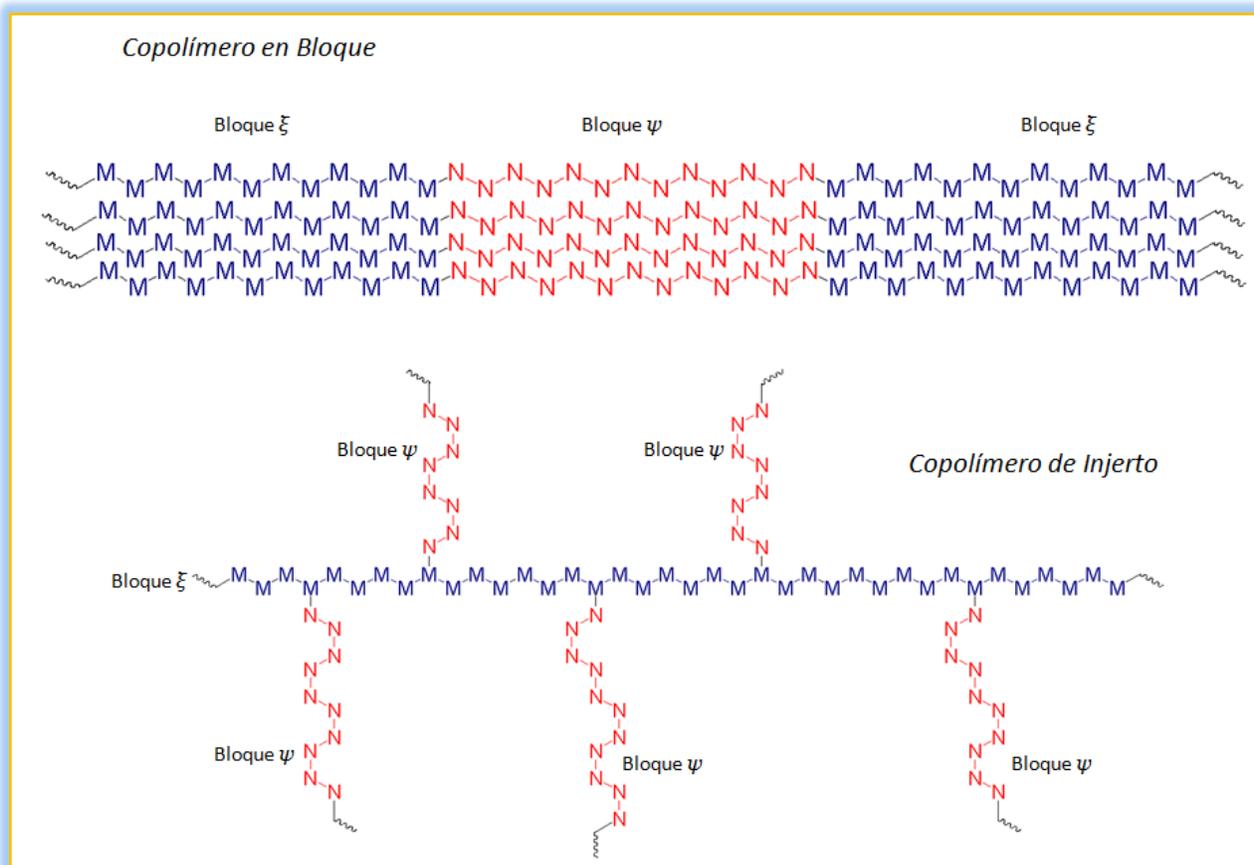


Ilustración 4.2 "*Copolímeros de Bloque y de Injerto*". Un copolímero de bloque presenta segmentos alternados de cierto tipo monomérico que forman cadenas lineales, en cambio uno de injerto presentará tales segmentos "colgados" a una cadena principal.

A causa de este fenómeno, la nomenclatura de los copolímeros, queda en función del tipo de monómeros que componen los bloques poliméricos y de si son, por así decirlo, "lineales" (pues los bloques se alternan en una cadena continua), o

en su defecto, de injerto. La forma para nombrarlos consiste en anteponer la palabra “*poli*”, y dentro de un paréntesis los nombres de los monómeros, que se separarán por una letra minúscula *b* (del inglés “*block*”= *bloque*) o *g* (del inglés “*grafted*”= *injertado*). De este modo el *Copolímero en Bloque*, compuesto por los polímeros *M* y *N*, podría nombrarse como *poli(M-b-N)*, y *poli(M-g-N)* en el caso de que aquél presente una estructura de injerto (Chanda, 2013, p. 29). Es relevante hacer mención de que, los copolímeros en bloque o injerto, provienen de monómeros susceptibles a la polimerización por adición (monómeros con doble enlace). Para el caso de copolímeros derivados de una reacción de condensación, a pesar de estar compuestos de 2 monómeros diferentes, aquéllos no se disponen a manera de bloques sino que los monómeros se alternan de a uno por uno en la cadena (recuerde el mecanismo de la sección 3.3), derivada del crecimiento por etapas.

En adición a los copolímeros de bloque, adjunto a su nombre principal, se les podrá referenciar conforme a la secuencia que sigan los segmentos poliméricos de cada especie de monómero. Por ejemplo si los bloques ξ del monómero *M*, se unen de manera alternada con los bloques ψ derivados del monómero *N* a razón 1:1, entonces se podrá escribir su nombre como *AB poli(M-b-N)*. Diversas combinaciones secuenciales son posibles de ser encontradas, dando como resultado apelaciones como las siguientes:

- 1) *AB poli(M-b-N)*
- 2) *ABA poli(M-b-N)*
- 3) *ABAB poli(M-b-N)*
- 4) $(AB)_n$ *poli(M-b-N)*
- 5) *BAB poli(M-b-N)*

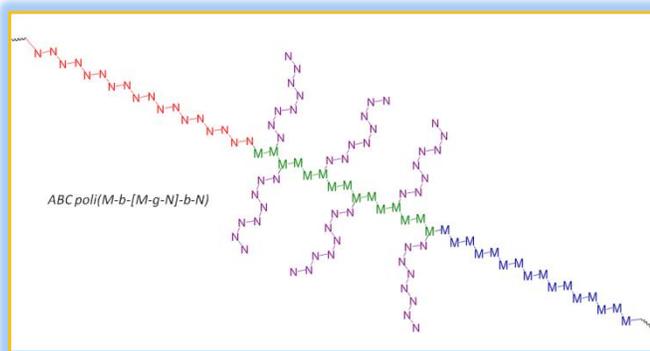


Ilustración 4.3 "Representación de un Copolímero de Bloque ABC".

Finalmente, se destaca la posibilidad de obtener copolímeros de bloque que contengan más de dos ordenamientos con respecto a sus segmentos, provocando

que la especificidad y por ende, la complejidad de los nombres aumente. Un modelo que muestra tal hecho sería el nombre: *ABC poli(M-b-[M-g-N]-b-N)*. ¿Podría usted lector, describir la estructura de tal copolímero hipotético? (Ilustración 4.3).

4.2.- ϕ Métodos de Obtención ϕ

*P*ara obtener un *Copolímero en Bloque*, además de realizar una reacción de polimerización, pueden emplearse varios métodos que involucren diversas fuentes energéticas para propiciar tal suceso. Las técnicas se clasifican en *Métodos Químicos* que hacen referencia directa a los mecanismos de polimerización por radicales libres (*Allport*, 1973, pp. 1-31), aniónico y catiónico (*Morrison*, 1973, pp. 263-265), que fueron ya analizados en el apartado 3; y por otro lado, se tienen los *Métodos Mecanoquímicos*. El factor más importante que se desencadena por el empleo de este último tipo de proceso, es la generación de radicales libres. Si dos tipos de polímeros de alto pesos molecular, son puestos a reaccionar en una mezcla de reacción que eche mano de alguno de los métodos mecanoquímicos que se describirán más adelante, ambos producirán bloques de naturaleza radicalaria, que ineluctablemente se unirán para formar un *Copolímero en Bloque*.

Los métodos más sobresalientes del tipo *Mecanoquímico* son la *Masticación*, la *Molienda*, la *Irradiación Ultrasónica*, el *Mezclado de Alta Velocidad*, la *Agitación*, el *Congelamiento*, la aplicación de *Corriente Eléctrica* y la *Expansión de la Fase Vapor* (*Allport*, *op. cit.*, pp. 35-58). Cada uno de estos métodos, no se abordarán a profundidad (a excepción del método de *Irradiación Ultrasónica*, ya descrito en el subcapítulo 2) pues el alcance de esta tesis no se dirige hacia ellos. Bastará mencionar que en su mayoría, todos emplean soluciones de polímeros que se mezclan y se hacen reaccionar ante el estímulo energético de cada proceso, provocando la generación de radicales libres y reorganizaciones macromoleculares, permitiendo la formación de *Copolímeros en Bloque*.

5.0.- ψ Compósitos Poliméricos ψ

Después de que la creación de numerosos artefactos elaborados a base de polímeros dejó un remanente de objetos incapaces de ser reprocesados o reciclados, los químicos se han dado a la tarea de crear una nueva generación de materiales multicomponentes, que en esencia, consisten en la mezcla de una o varias fases insolubles yaciendo “*inmersas*” en un medio que manifiesta una naturaleza química diferente a ellas, y al que se le conoce como matriz. Los materiales que se adicionan a la matriz reciben el nombre de “refuerzos”, ya que dentro ésta, fungirán como una estructura que favorecerá la unificación de la misma. Este tipo de invenciones recibe el nombre de *compósitos*, y sus aplicaciones actuales van desde herramientas de uso cotidiano hasta su empleo en la industria aeronáutica.

5.1.- ϕ Clasificación ϕ

Los compósitos se clasifican de acuerdo con la naturaleza de la matriz que los compone o en su defecto, de la geometría de los refuerzos incrustados en aquélla. Así pues, se podrán encontrar compósitos de *Matriz Metálica*, de *Matriz Polimérica*, *Matriz Cerámica* y de *Matriz de Carbono*; y por otra parte compósitos con geometría de refuerzos en *Partícula*, en *Hojuelas y/o Escamas* y en *Fibras* (Srikari, s.f. p. 8). Una condición necesaria para poder nombrar a un material recién creado, como un compósito, es que las propiedades mecánicas del producto final, sobrepasen el desempeño de las fases individuales con respecto a la relación rigidez-dureza *versus* peso-ligereza presentes en aquél. Por motivos que siguen la delimitación de los objetivos de este trabajo, se describirán a fondo únicamente los compósitos de *Matriz Polimérica*, pero puede observar la clasificación ya mencionada de ellos en la Ilustración 5.1.

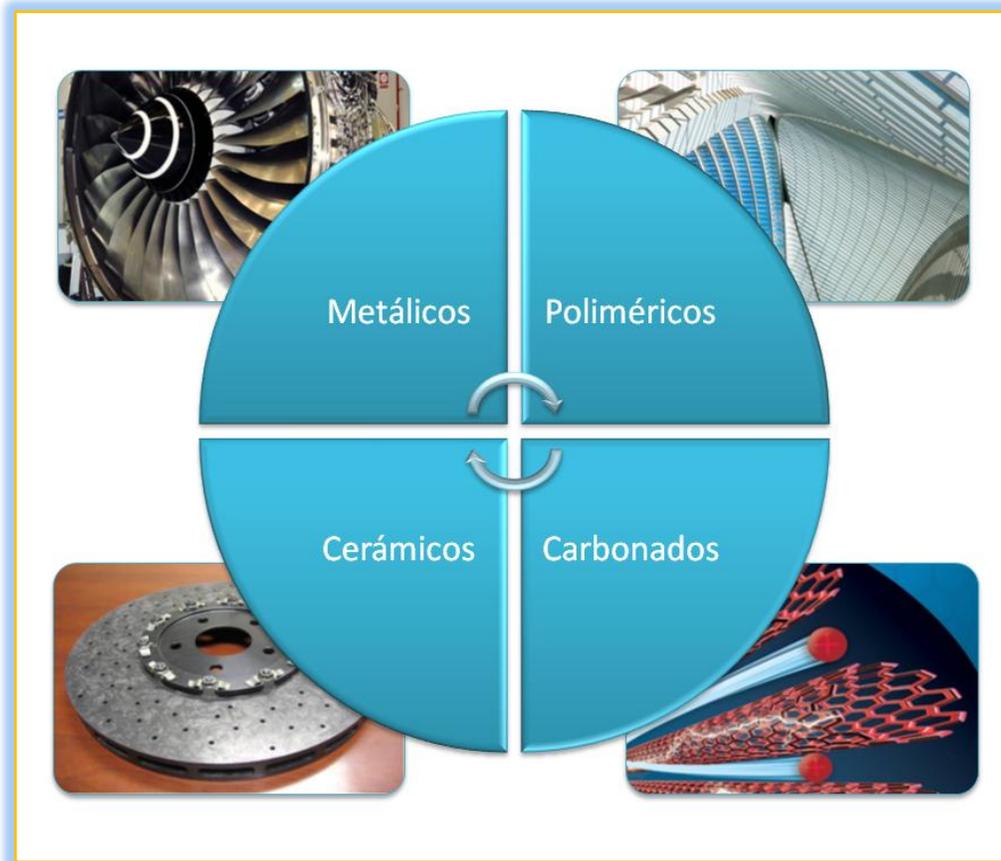


Ilustración 5.1 "Clasificación de los Materiales Compósitos por el Tipo de Matriz"^{49, 50, 51, 52}.

5.2.- ϕ Propiedades y Desventajas de los Compósitos Poliméricos ϕ

*L*os Compósitos de Matriz Polimérica son la clase predominante de este tipo de materiales, pues es prácticamente muy sencillo sintetizarlos. La matriz se compone principalmente de un polímero *Termoplástico* o *Termofijo*, al cual se le incrustan habitualmente, fibras de grafito/carbón o de aramida (una poliamida), otorgándole propiedades mecánicas mucho más rígidas. Los compósitos derivados de algún polímero pueden ser empleados para soportar temperaturas que oscilan entre los 300 y 400 °C y además, para mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas del mismo.

Aunque la elaboración de compósitos tiene como ventaja la producción de materiales con propiedades mecánicas y térmicas superiores, existen desventajas en cuanto a la obtención de los mismos. Los altos costos de producción y la lentitud en sus procesos de manufactura, además de su onerosa adquisición debido a la especialidad industrial a la que van dirigidos, los convierte en artefactos no lucrativos a gran escala. Por otra parte, como consecuencia directa de la composición química de un compósito polimérico, éstos son vulnerables al ataque por solventes orgánicos, lo que les ocasiona una disminución en su rendimiento mecánico. Otro factor que influye en las propiedades de los compósitos es el fenómeno de la *anisotropía* que presentan, lo que los convierte en materiales un poco complejos de describir como una entidad homogénea, estrictamente hablando.

5.3.- ϕ Aplicaciones ϕ

Las aplicaciones industriales que se han encomendado a los compósitos corresponden a aquéllas de la rama aeroespacial, automotriz, marítima, de la construcción e infraestructura e incluso en el ámbito de artefactos deportivos (Campbell, 2010, p. 18). Con ellos es posible crear partes y piezas diversas como



Ilustración 5.2 "Aplicaciones de los Materiales Compósitos"^{53, 54, 55, 56}.

hélices de helicópteros, fuselaje de cohetes espaciales y alas de aviones, estructuras satelitales, carrocerías y chasises, carenas de barcos que impiden la corrosión, amalgamantes para el concreto, hélices de molinos eólicos, estructuras de trineos, tablas de surf, raquetas y palos de golf (Ilustración 5.2).

6.0.- ψ Poliestireno ψ

Dentro de todo el vasto campo de los polímeros, es posibles hallar a uno del cual se puede hablar extensamente, ya que se encuentra entre los más conocidos y utilizados por la mayor parte de la población de este planeta. Sintetizado por primera vez en *Alemania* en el año 1930 y coloquialmente llamado *Unicel™* (Ilustración 6.1), vino a revolucionar el área de los materiales aislantes del calor y la electricidad, pero también a formar parte del problema de la contaminación debido a su “*longevidad*” química.

Como dato curioso, según el *Consejo Americano de Química (ACC* por sus siglas en inglés), el monómero de *Estireno* se encuentra presente en las fresas, la canela, el café y la carne (2014, p. 23).

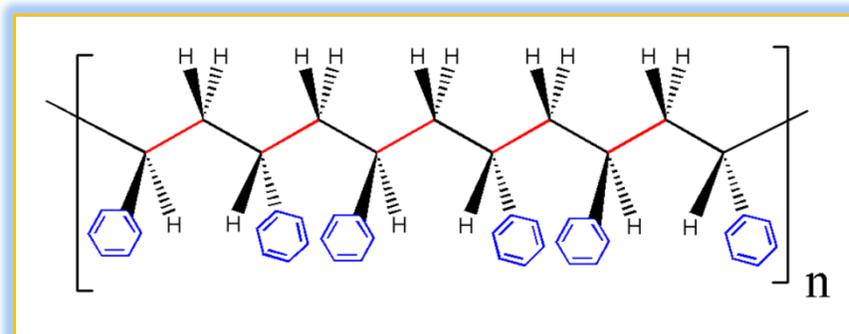


Ilustración 6.1 "Molécula de Poliestireno".

6.1.- ϕ Propiedades ϕ

El *Poliestireno (PS)* es un polímero termoplástico, derivado de una reacción de *Polimerización por Adición* entre monómeros de *Estireno* y que puede presentar estereoisomería. Sus propiedades fisicoquímicas le confieren una gran versatilidad para poder ser utilizado en diversas áreas como se verá más adelante. El **PS**, entre sus propiedades más sobresalientes, presenta una densidad

de 1.05 g/cm^3 , conductividad eléctrica de $10\text{-}16 \text{ S/m}$, conductividad térmica de $0.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, temperatura de fusión de $240 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de transición vítrea (que se explicará en el apartado 7.3) de $95 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo promedio de descomposición que abarca de los 50 a los 1000 años (Ilustración 6.2).

Usualmente, el **PS** se comercializa en tres presentaciones básicas que pueden ser posteriormente fundidas y moldeadas. Corresponden a las formas de bloque, láminas y espuma (*Derrick, 2010, p. 3*). Todas ellas se destinan a la fabricación de diversos productos que se encuentran presentes en la vida cotidiana y que mayoritariamente sirven como artefactos de contención o de construcción.

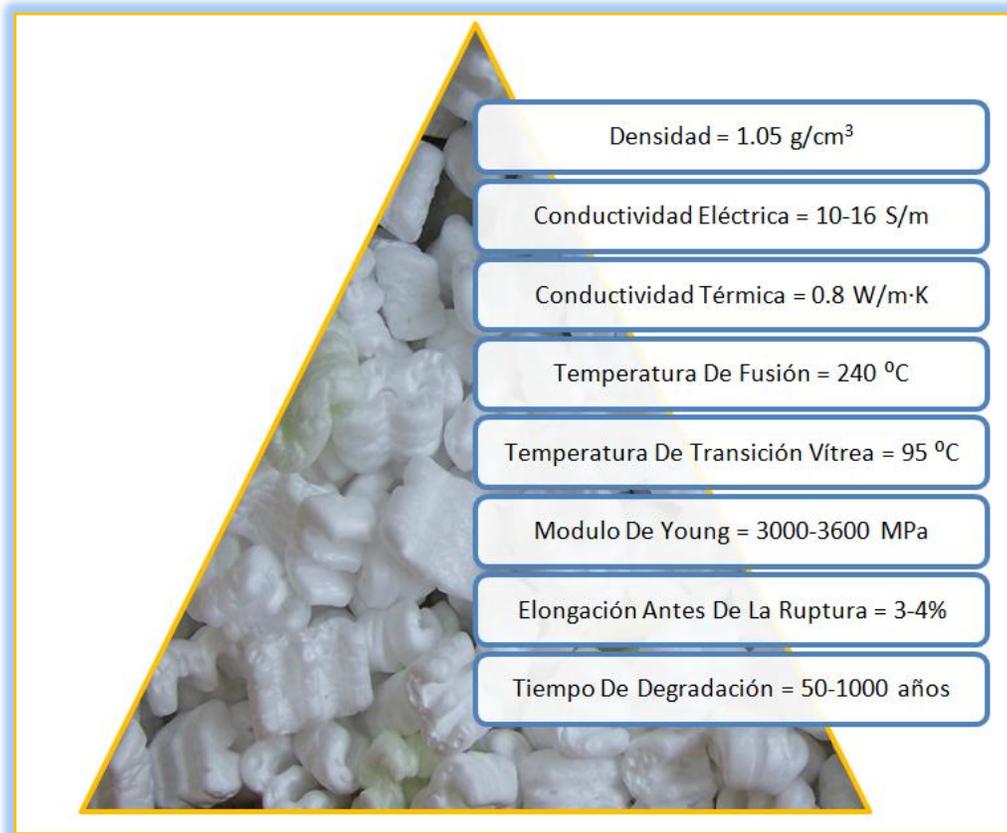


Ilustración 6.2 "Principales Propiedades Físicas del Poliestireno (PS)"⁵⁷.

El **PS** es un material que debido a su bajo costo de producción, es sintetizado continuamente y a gran escala, ya que el precio actual para implementar un

proceso de reciclado es en sí más elevado que la manufactura misma. Esta es una de las principales desventajas que se tienen ante la implementación de un proceso alternativo que pretenda reutilizar este material en las fábricas que lo sintetizan, aunque a la vez y todavía, representa una ventaja para quien desarrolle métodos que tengan como *desiderátum* el uso de estos desechos, puesto que pueden considerarse como materia prima sin costo.

6.2.- ϕ Síntesis ϕ

El **PS**, se sintetiza generalmente empleando su monómero precursor, el *Estireno*, en una reacción de *Polimerización por Adición* en donde se desarrolla el mecanismo vía *Radicales Libres* (Ilustración 6.3). Durante el proceso se obtiene un material incoloro, rígido y frágil que se conoce como “*Poliestireno Cristal*”. Si durante el proceso de polimerización se utilizan catalizadores que dirijan la estereorregularidad del producto final (vea la sección 3.4), se obtiene un **PS** más rígido y que puede ser comercializado a un precio mayor para ser empleado en objetos que requieran una mejor calidad y estereoespecificidad.

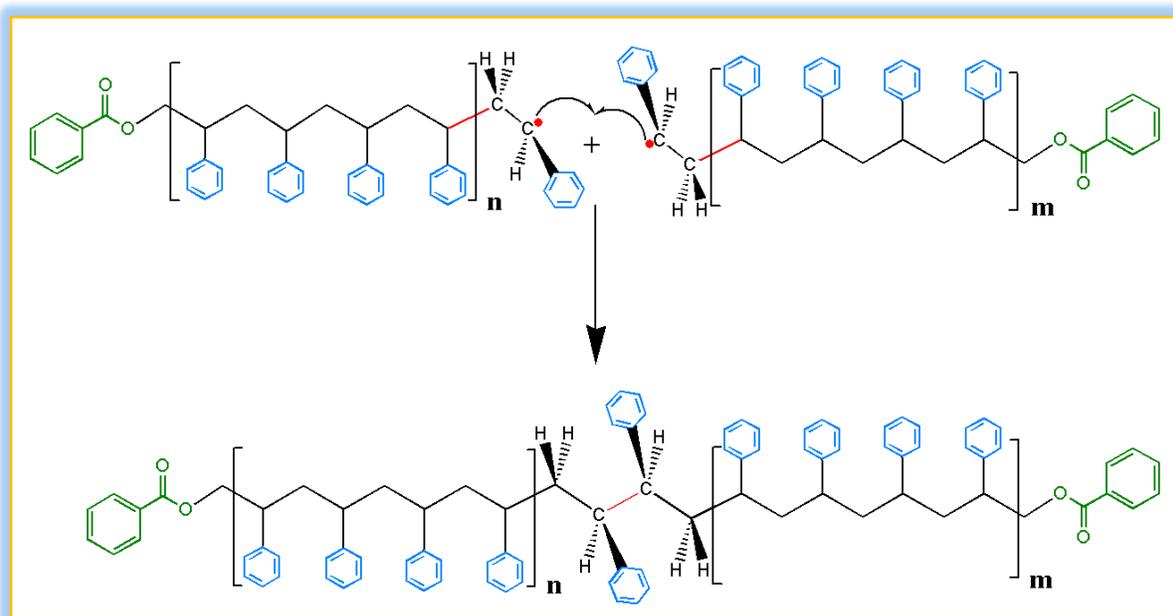


Ilustración 6.3 "Mecanismo de Polimerización por Adición del Poliestireno. Etapa de Terminación".

Este tipo de **PS**, presenta una temperatura de fusión que excede los 270 °C, es decir 30 grados más, por encima de otro que no es tratado con catalizadores que otorgan estereoespecificidad. Otra presentación del **PS**, es su forma expandida, que se obtiene al inyectar aire sobre el producto recién formado y en consecuencia originar espuma de **PS**, compuesta casi por un 95% de aquél. También es posible encontrar comúnmente al **PS** formando parte de *Copolímeros en Bloque* junto con el *Polibutadieno*, el primero mejora las cualidades del elastómero derivado de éste último, creándose *Poliestireno de Alto Impacto*.

6.3.- ϕ Aplicaciones ϕ

Las principales áreas industriales en donde se aplica el **PS** (Ilustración 6.4), se describen a continuación:

α) Electrodomésticos: Se utiliza en la elaboración de partes de refrigeradores, hornos, licuadoras, estufas, lavadoras y dispositivos de aire acondicionado debido a su durabilidad y a sus cualidades inertes ante la reacción con otros materiales.

β) Automotriz: La espuma y los bloques de **PS** se emplean para hacer paneles, perillas, acabados de decoración y estructuras de aislamiento acústico.

γ) Electrónica: Para el diseño estético de la carcasa de computadoras, televisores y diversos aparatos computacionales, se echa mano del **PS**.

δ) Alimentos: Con la finalidad de mantener el sabor y el buen estado de alimentos perecederos, el **PS** es aprovechado para fabricar hieleras y contenedores que por sus propiedades aislantes conservan fresca la comida, y por mantener un precio reducido.

ϵ) Construcción: Debido a su ligereza y capacidad de aislamiento térmico, las inmobiliarias se sirven del **PS** para elaborar muros y paredes que son durables y resistentes a los agentes medioambientales.

ζ) Medicina: El **PS** cristal, debido a su transparencia y claridad, es utilizado para la producción de charolas para cultivo de tejidos, tubos para análisis, cajas de petri y contenedores para equipo médico.

η) Embalaje: En la elaboración de cajas para *CD*[®] y *DVD*[®], cacahuates de empaquetado para envíos, piezas protectoras de productos, envoltorios de comida, charolas para carne y huevo, se aprovecha también el **PS**.



Ilustración 6.4 "Artefactos en los que se Emplea el Poliestireno"^{58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66}

6.4.- φ Estadísticas Acerca de la Producción y Reciclaje del Poliestireno φ

De manera semejante a lo visto en el apartado 3.5, se retomará ahora, de acuerdo a la información recabada por la ANIQ, cuanto **PS** se produce en *México* y así sentar las bases de tal panorama. Durante el año 2001, la cantidad de **PS** producido fue equivalente a las 153,346 toneladas (Ilustración 6.5) y era principalmente destinado para la fabricación de envases (*Cristán & Gavilán, 2003, p. 7*). Actualmente, la ANIQ reportó que en el año 2016, el consumo nacional aparente ha venido disminuyendo a través de los años debido a la implementación de políticas punitivas sobre el uso de **PS** para embalaje y venta de alimentos en países europeos y *Estados Unidos*, disminuyendo la demanda de éste.

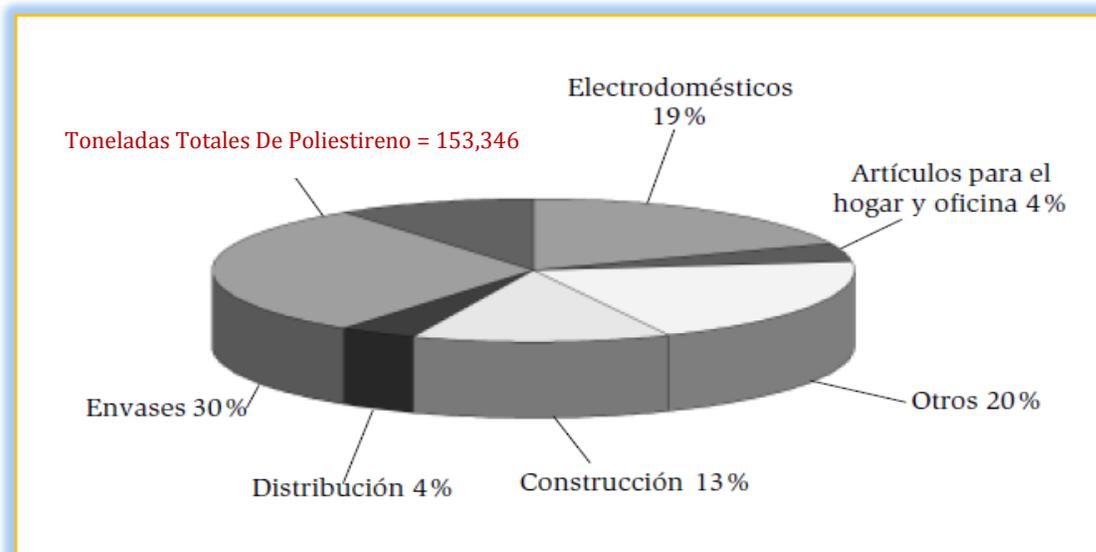


Ilustración 6.5 "Producción y Usos Principales del Poliestireno en México. 2001". Tomada de: *Cristán & Gavilán, 2003, p. 7.*

Las cifras oficiales, muestran que en el 2012 el consumo nacional aparente fue de 541,198 toneladas y en contraste, en el 2016, la cantidad producida de **PS** cayó hasta las 397,565 toneladas. Así pues, el impacto de políticas mundiales ha influido directamente en la manufactura nacional del material. No obstante, aunque exista un decremento en la producción, este polímero se mantiene como uno de los más utilizados, ocupando el 2º lugar de las *Resinas Termoplásticas* más producidas en *México*, de conformidad con la dependencia ya citada (*ANIQ, 2017, p. 136*). Además el **PS** es uno de los dos polímeros que mantiene equilibrada la balanza comercial, es decir que las cantidades producidas, importadas y exportadas son muy similares. El detallado desglose estadístico puede encontrarlo en las Ilustraciones 6.6 y 6.7 a continuación adjuntas.

Poliestireno, 2012-2016 (Miles de dólares)				
Años	Producción*	Importaciones **	Exportaciones **	Consumo nacional aparente
2012	888,454	596,301	407,094	1,077,661
2013	865,789	557,563	440,243	983,109
2014	950,385	594,016	506,671	1,037,730
2015	602,916	529,637	448,751	683,802
2016	526,934	508,880	433,665	602,149

Fuente: *Elaboración con base en la EMIM del INEGI, rama 325, subrama 3252 y clasificación 325211.
 ** Con base en el Sistema de Información de Comercio Exterior (SICM) de la Secretaría de Economía.

Ilustración 6.6 "Estadísticas Sobre la Producción de Poliestireno en México. 2012-2016". Tomada de: *ANIQ, 2017, p. 136*

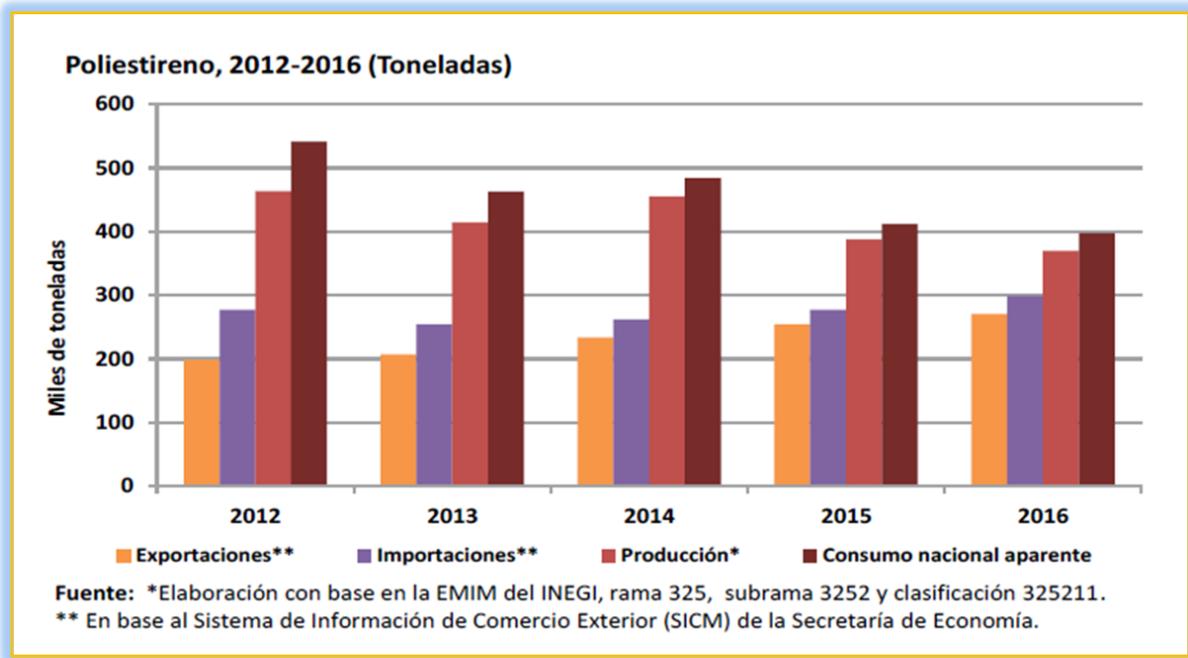


Ilustración 6.7 "Gráfico Comparativo de la Producción de Poliestireno en México. 2012-2016". Tomada de: ANIQ, 2017, p. 136.

Si bien, las tendencias mundiales buscan reducir la cantidad de **PS** producido, aún es necesario actuar en contra de la gran cantidad que todavía está presente en diversos sitios, ciudades o ecosistemas. Por ello, los recicladores se han valido de métodos que pretenden generar la eliminación de aquél. *Derrick* menciona que hay 4 principales prácticas llevadas a cabo mundialmente para lograr la eliminación de **PS** (2010, p. 7). El primero es la *Quema*, que consiste en incendiar el material a la intemperie para obtener un residuo sólido que posteriormente es almacenado y/o enterrado en rellenos sanitarios. Un segundo método es la *Incineración*, que es la reducción a cenizas del material a una temperatura controlada y superior a los 900 °C. A partir de este procedimiento se produce una gran cantidad de energía, que es posible usar como una fuente combustible. Sin embargo, la energía requerida es casi la misma que se debe emplear para alcanzar las temperaturas de incineración del **PS**. Por si fuera poco la producción de residuos secundarios tóxicos, tales como *Monóxido de Carbono (CO)* y *Alquilbencenos*, es un peligro latente para la ya tan extensa contaminación del aire.

En penúltimo lugar se tiene la típica práctica de la *Disposición a Cielo Abierto*, el cual consiste en colocar el residuo polimérico en grandes espacios y esperar que la acción de la radiación ultravioleta, el aire, el agua y el tiempo se den a la tarea de degradarlo. ¡Habría que esperar sentado!

Finalmente, existe el proceso conocido como *Extrusión*, que tiene por objetivo el remodelado del **PS** mediante el fomento de su reciclaje. Material de desecho se adiciona en forma de gránulos o polvo dentro de una máquina de extrusión que contiene un tornillo sin fin, y se calienta para ablandarlo. Mientras el polímero atraviesa el dispositivo, se forma una pasta a la cual en un proceso de enfriamiento *a posteriori*, puede dársele la forma de películas, filamentos, tubos o bloques.

Pese a lo anterior, las problemáticas del reciclado de **PS**, van más allá de los métodos obsoletos para su control, pues para poder reciclarlo, es inevitable lidiar con los costos producidos por la ocupación de lugares amplios para su disposición, la dificultad para degradarlo por medio de molienda debido a su ligereza y formación de estática, con el inconveniente de la purificación al contener aditivos y plastificantes y con el engorroso hecho de la limpieza y lavado que es consecuencia de su contacto con comida o toxinas. Además, hay que recordar que la cantidad ya producida de **PS**, aún se encuentra contaminando el planeta por lo que es necesario buscar alternativas menos contaminantes y más lucrativas.

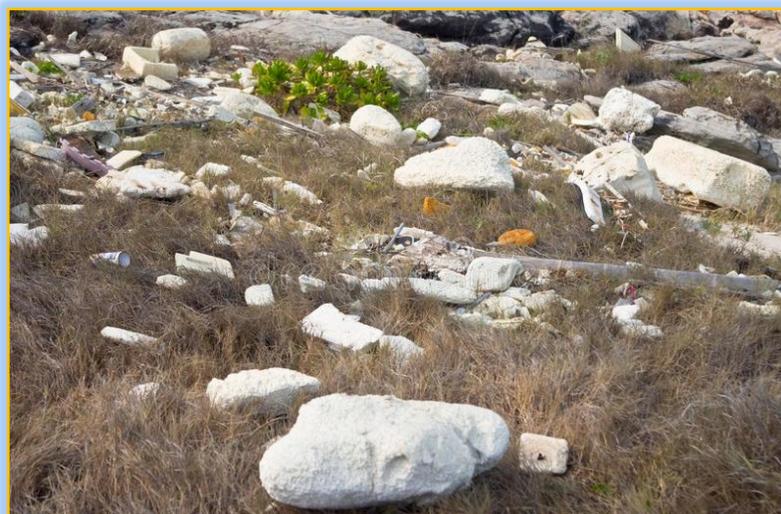


Ilustración 6.8 "Rocas de Poliestireno". Costas de Shanghái, China. 16 de Marzo de 2013.
Foto tomada por: Jasminyu.

7.0.- ψ Métodos de Caracterización Poliméricos ψ

Bastante se ha venido hablando en los apartados 3.0 y 4.0 acerca de la complejidad de los procesos de polimerización y como éstos resultan en la formación de cadenas poliméricas de varios miles de unidades cuyo origen proviene de uno, o en su defecto, de varios tipos de monómero. Ahora compete analizar los métodos que permiten cuantificarlos y describirlos a cabalidad químicamente. A través del cálculo de sus pesos moleculares, espectroscopia y análisis térmico en conjunto, es posible detectar las composiciones y ordenamiento, lo que dará pauta para la dilucidación de las estructuras macromoleculares de interés.

7.1.- ϕ Cálculo de Pesos Moleculares Poliméricos ϕ

Dentro del campo de los polímeros, el cálculo del peso de la macromolécula difiere de los pesos moleculares calculados para un compuesto inorgánico, por ejemplo. Bien ha aprendido que para efectuar dicho cálculo, basta con sumar los múltiplos (debido a los subíndices de la fórmula química) de masa atómica de cada elemento químico componente y reportar el resultado como gramos sobre, o por mol (g/mol). El cálculo es sencillo porque se considera que todo un compuesto químico inorgánico mantiene la uniformidad, con respecto a la composición, de sus unidades moleculares. No obstante, en el caso de los polímeros, cada cadena formada durante la reacción de polimerización se lleva a cabo mediante un proceso probabilístico, por lo que habrá varias opciones de tamaño como consecuencia de las “fusiones” de cadena (entiéndase como la etapas de *Terminación* o el punto final del crecimiento de cadena vistas en el apartado 3.3).

Visto desde una perspectiva estadística, se puede imaginar que en un material polimérico, existen cadenas de tamaños diferentes: κ , λ , μ , ν , ξ , σ , π ; pero que la cantidad de cada tipo sigue un orden de distribución semejante al de un modelo *Gaussiano*. Por lo tanto, se tendrán percentiles y ocurrencias promedio basadas en el número de cadenas que posean el tamaño κ , λ , μ ; etcétera (Ilustración 7.1).

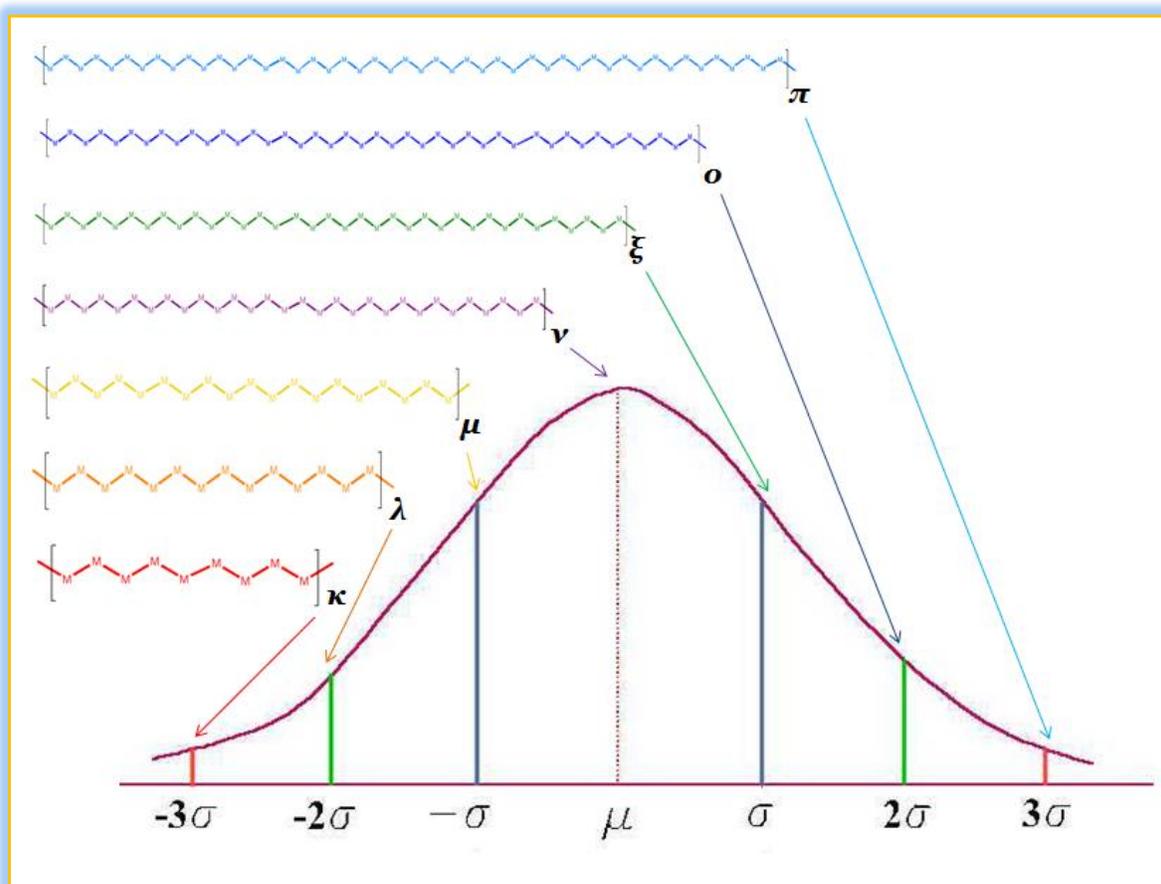


Ilustración 7.1 "Distribución Normal de los Pesos Moleculares Poliméricos de una Macromolécula". Se muestra como el tamaño típico de las cadenas hipotéticas ν , se encuentra en medio de la distribución, es decir más del 60% de las cadenas presentan tal tamaño. De manera opuesta, los valores de tamaño de cadena atípicos, κ y π , no representan más del 10% de ocurrencia muestral.

A pesar de esta diferencia de tamaños, el peso de una muestra polimérica se basa en el promedio que reporte el gráfico de dispersión y además de las fluctuaciones del peso a lo largo de la distribución (Ritchey, 2008, p. 137).

Pese a que ya se ha establecido, como se comporta estadísticamente un peso molecular polimérico, es inmediatamente necesario comprender el proceso matemático que dirige a tales resultados. *Brazel* (2012, p. 61), reporta que para efectuar el cálculo del peso molecular ($M_{c.p.}$) de una sola cadena de un polímero, basta con multiplicar el número de unidades monoméricas (x) presentes, por la masa molecular del monómero (M_m):

$$M_{c.p.} = xM_m$$

Ecuación 7.1

Lamentablemente, como un material polimérico no consiste de una única cadena, es necesario considerar los patrones de distribución estadísticos para tener una visualización más específica de éstos. Es así que existen 4 formas de reportar el *Peso Molecular Promedio* de un polímero en función de distintos aspectos, descritos a continuación.

Peso Molecular Promedio en Número \bar{M}_n : Este tipo de cálculo se basa en la distribución que existe en la longitud promedio de las cadenas poliméricas, y matemáticamente se expresa como:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\int_0^{\infty} n_x M_x dM}{\int_0^{\infty} n_x dM} = \int_0^{\infty} \frac{n_x}{N} M_x dM = 1$$

Ecuación 7.2

Donde:

W = *Peso Total de la Muestra*

N = *Número Total de Moles de Monómero en la Muestra*

n_x = *Número de Mol de x Monómeros*

$M_x =$ *Peso Molecular de xMonómeros*

$\frac{n_x}{N} =$ *Fracción Molar de xMonómeros*

Peso Molecular Promedio en Peso \bar{M}_w : De manera análoga, si en lugar de basar los cálculos en la longitud de las cadenas en unidades mol, se mide el peso promedio de éstos, puede obtenerse la expresión:

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} w_x M_x dM}{\int_0^{\infty} w_x dM} = \frac{\int_0^{\infty} (n_x M_x) M_x dM}{\int_0^{\infty} (n_x M_x) dM} = \int_0^{\infty} \frac{n_x M_x^2}{n_x M_x} dM = \int_0^{\infty} \frac{w_x}{W} M_x dM = 1$$

Ecuación 7.3

Donde:

$w_x =$ *Peso de Cada Cadena Polimérica*

$\frac{w_x}{W} =$ *Fracción en Peso de xMonómeros*

Peso Molecular Promedio en Peso Ponderado (Z) \bar{M}_z : Para este cálculo, es necesario partir de la fórmula del *Peso Molecular Promedio en Peso (\bar{M}_w)* y multiplicar tanto denominador como numerador, por el peso molecular de los x-monómeros, obteniendo así un promedio ponderado.

$$\bar{M}_z = \frac{\int_0^\infty (w_x M_x) M_x dM}{\int_0^\infty w_x M_x dM} = \frac{\int_0^\infty (n_x M_x * M_x) M_x dM}{\int_0^\infty (n_x M_x) M_x dM} = \int_0^\infty \frac{n_x M_x^3}{n_x M_x^2} dM$$

Ecuación 7.4

Peso Molecular Promedio Viscoso \bar{M}_v : Este peso molecular puede ser calculado por medio de la técnica llamada viscosimetría (descrita en el apartado 7.1.1) de la cual se deriva la siguiente expresión matemática:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\int_0^\infty N_x M_x^{1+\alpha} dM}{\int_0^\infty N_x M_x dM} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

Ecuación 7.5

Donde:

$\alpha =$ Coeficiente de Mark – Houwink – Sakurada

Todos los tipos de *Peso Molecular Promedio* arriba descritos, aunados al *Peso Molecular Pico Promedio* (\bar{M}_p) se relacionan conforme al rango de distribución de forma creciente (*Sperling*, 2006, p. 86) y en el siguiente orden para un polímero de adición o de condensación (Ilustración 7.2):

$$\bar{M}_n < \bar{M}_p < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$$

Ecuación 7.6

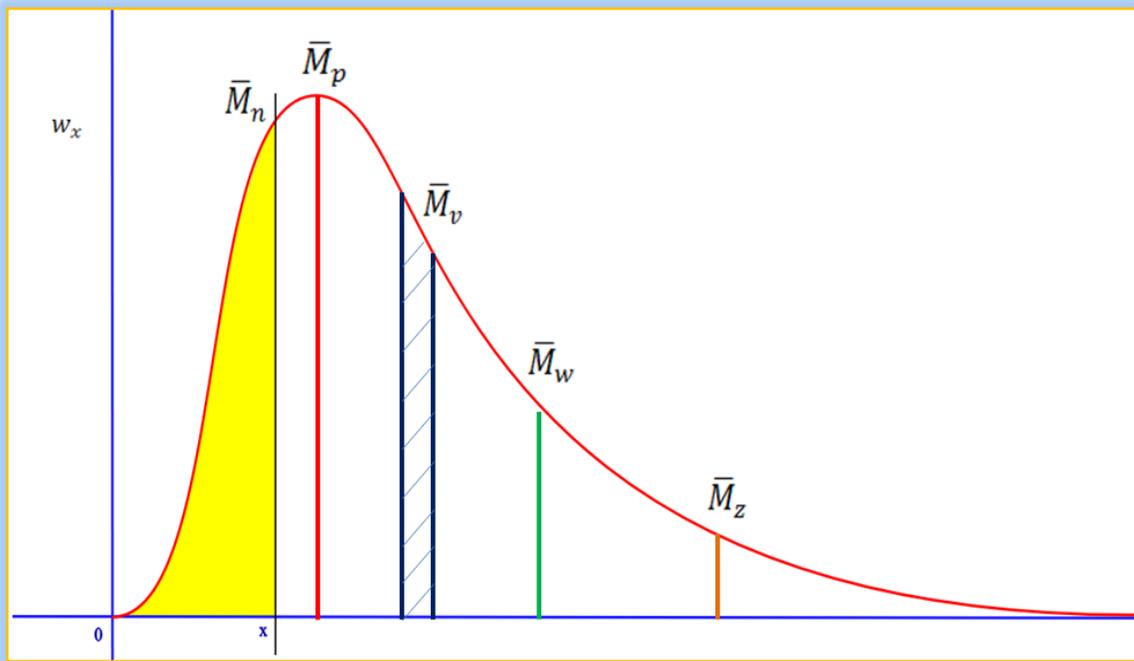


Ilustración 7.2 "Orden de Distribución de los 4 Tipos de Pesos Moleculares Promedio para un Polímero" También se muestra el Peso Molecular Pico Promedio M_p .

Hay muchas técnicas capaces de determinar este tipo de *Pesos Moleculares Promedio*, tales como las de *Análisis de Grupos Terminales*, *Propiedades Coligativas* o aun, los *Métodos Instrumentales*

Método	Tipo De Peso Molecular Promedio Calculado	Rango De Peso Molecular
Ebulloimetría/Crioscopia	\bar{M}_n	< 10,000
Presión De Vapor	\bar{M}_n	< 25,000
Osmometría	\bar{M}_n	1,500-100,000
Viscosimetría	\bar{M}_v	15,000-1,000,000
Dispersión De Luz	\bar{M}_w	2,000- 10,000,000
Ultracentrifugación	\bar{M}_n \bar{M}_w \bar{M}_z	2,000- 10,000,000
Cromatografía Por Exclusión De Tamaño De Alta Resolución	\bar{M}_n \bar{M}_w \bar{M}_z	> 50,000,000

Ilustración 7.3 " Comparación de los Diferentes Métodos para el Cálculo de Pesos Moleculares Poliméricos".

(Bahadur, 2002, p. 128), todos éstos se diferencian los unos de los otros según por la magnitud de peso que son sensibles a detectar y por el tipo de peso molecular promedio que pueden proporcionar (Ilustración 7.3), pero para los fines de este trabajo de investigación únicamente se abordarán

dos métodos ampliamente empleados como lo son la *Viscosimetría* y la *Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución*.

Además de los ya mencionados *Pesos Moleculares Promedio*, existe otro parámetro que sirve para caracterizar la distribución de pesos de un polímero y que se conoce como el *Índice de Polidispersidad (IP)*. Éste consiste en la relación entre el *Peso Molecular Promedio en Peso* y el *Peso Molecular Promedio en Número*. Matemáticamente resulta:

$$I.P. = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Ecuación 7.7

El resultado que se obtenga de esta expresión, permitirá tener una idea sobre la forma en cómo se comporta la curva de distribución. Idealmente se busca obtener un *Índice de Polidispersidad* igual a 1, o en su defecto lo más cercanamente posible a éste. Sepa que un valor próximo a la unidad, dictaría que la muestra polimérica presenta una distribución de pesos moleculares muy cercanos a un único tamaño de cadena y en consecuencia que es monodispersa (Ilustración 7.4).

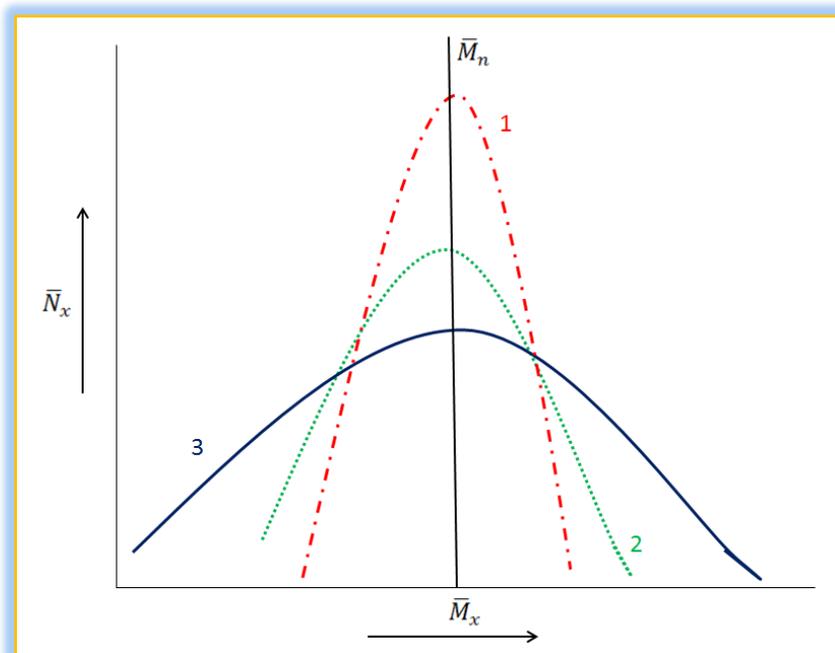


Ilustración 7.4 "Representación del Índice de Polidispersidad (I.P.) de un Polímero". La curva número 1 muestra un polímero con un I.P. muy próximo a la unidad, mientras que las curvas 2 y 3 son polidispersas en diferentes grados.

7.1.1.- ζ Viscosimetría ζ

La técnica de la *Viscosimetría*, consiste en elaborar disoluciones diluidas de un polímero, de concentraciones que oscilen entre el 0.1 y 1.0 % *peso/volumen*, y en algún solvente, por lo regular de tipo orgánico. Aquéllas se harán pasar posteriormente por un viscosímetro (*Ubbelohde, Ostwald*) con la finalidad de obtener el tiempo que tarde la solución en recorrer de una marca t_0 inicial en aquél, a otra marca t_f final. Una vez que se ha cronometrado el tiempo transcurrido por el desplazamiento de las soluciones, se somete a la misma dinámica al solvente puro que fue empleado para realizarlas y de igual modo, se mide el tiempo que le toma recorrer la distancia entre las dos marcas del viscosímetro. Con esto, se generará una colección de valores de tiempo que darán pie al cálculo de la *Viscosidad Relativa* η_{rel} , la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{\sigma}}{\eta_{\pi}}$$

Ecuación 7.8

Siendo:

η_{σ} = Tiempo de la solución.

η_{π} = Tiempo del solvente puro.

Después de obtener la η_{rel} , es posible y necesario, realizar un nuevo cálculo, llamado *Viscosidad Específica* η_{sp} , matemáticamente su fórmula queda:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\sigma} - \eta_{\pi}}{\eta_{\pi}} = \eta_{rel} - 1$$

Ecuación 7.9

Estos dos tipos de viscosidades, posteriormente servirán para computar otros 2 tipos más, acuñados como *Viscosidad Inherente* η_{inh} y *Viscosidad Reducida* η_{red} , de las cuales sus expresiones resultan:

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln|\eta_{rel}|)}{C_0} \qquad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_0}$$

Ecuaciones 7.10 y 7.11

Donde:

$C_0 =$ *Concentración (%) de la Solución Polimérica*

Ambas variantes viscosimétricas, finalmente, harán que se pueda calcular la *Viscosidad Intrínseca* $[\eta]$, que es la más importante para este método; pues si se grafican las ecuaciones 7.10 y 7.11, al prolongar la curva que defina a estas funciones matemáticas hacia la ordenada cero, el intercepto de ambas debería converger en un valor de *Viscosidad Intrínseca*, característico para cada polímero (Ilustración 7.5). Esto, significa calcular el límite de las funciones cuando la concentración de la solución tiende a comportarse idealmente o bien, se aproxima a cero.

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \left[\frac{(\ln|\eta_{rel}|)}{C_0} \right] = [\eta] = \lim_{C_0 \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{C_0} \right]$$

Ecuación 7.12

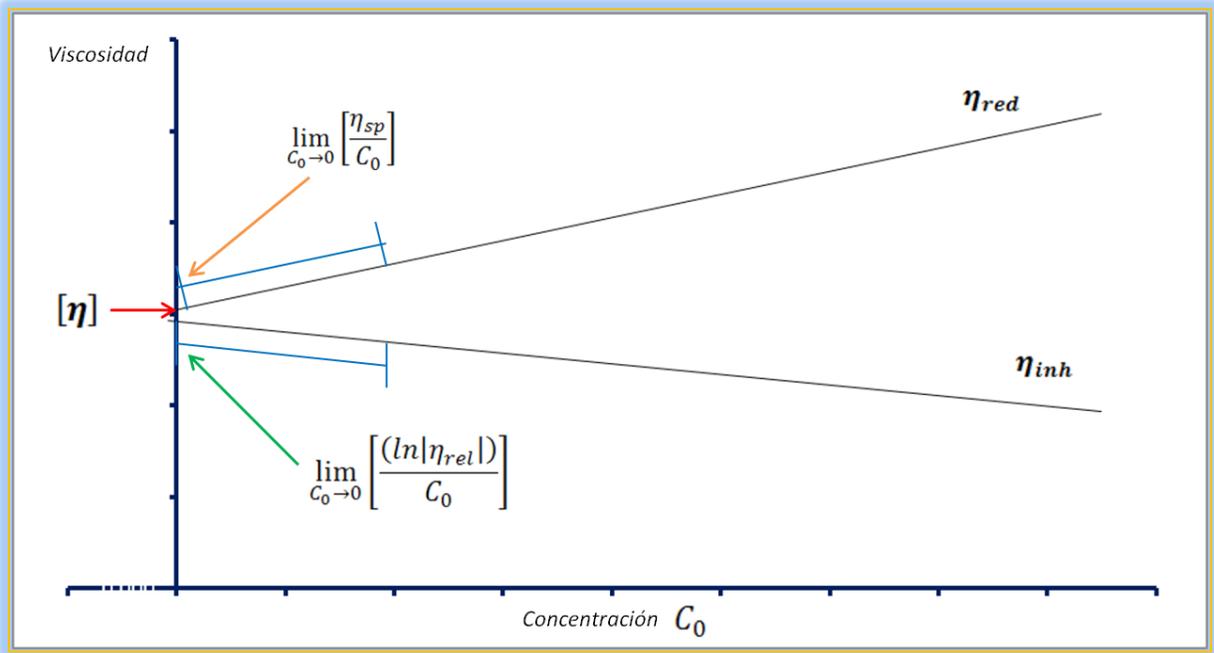


Ilustración 7.5 "Representación de las Funciones η_{inh} y η_{red} ". El límite de estas funciones cuando la concentración de la solución polimérica tiende a cero, otorgará la Viscosidad Intrínseca $[\eta]$.

Cabe mencionar, que en concordancia con las viscosidades recién explicadas, hay dos ecuaciones análogas que permiten el cálculo de $[\eta]$, y que son las ecuaciones de *Huggins* (7.13) y *Cramer* (7.14):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_0} = [\eta] + k'[\eta]^2 C_0$$

Ecuación 7.13

$$\eta_{inh} = \frac{\ln|\eta_{rel}|}{C_0} = [\eta] - k''[\eta]^2 C_0$$

Ecuación 7.14

Siendo:

$$k' + k'' = 0.5$$

Ecuación 7.15

Tales ecuaciones cuadráticas deberán ser despejadas con respecto a $[\eta]$, y así, al obtener su valor, conocer el intercepto en cero. Las constantes k' y k'' varían de acuerdo al tipo de sistema polímero-solvente, pero de manera general les corresponderán valores de 0.35 y 0.15 respectivamente.

Una vez finalizado el embrolloso proceso del cálculo de estos tipos de viscosidad, con el valor que se obtenga después de la elucidación de la $[\eta]$, se resolverá una postrera ecuación, conocida con el nombre de *Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS)*, la cual relaciona la *Viscosidad Intrínseca* $[\eta]$, con el *Peso Molecular Promedio Viscoso* \bar{M}_v , de la manera siguiente:

$$[\eta] = K(\bar{M}_v)^\alpha$$

Ecuación 7.16

De donde K y α corresponden a constantes de *MHS*, que son únicas y propias de cada polímero, y que se encuentran estrechamente relacionadas con el solvente empleado y la temperatura establecida durante el cálculo de la *Viscosidad Relativa* η_{rel} , definida en páginas anteriores. En la sección de *Anexos*, podrá encontrar algunos valores de las constantes mencionadas, para diferentes tipos de sistemas poliméricos.

Ahora bien, si de la ecuación 7.16, se despeja \bar{M}_v , entonces resulta:

$$([\eta] = K(\bar{M}_v)^\alpha) \times \frac{1}{K}$$

$$\left(\frac{[\eta]}{K} = (\bar{M}_v)^\alpha\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

$$\bar{M}_v = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}$$

Ecuación 7.17

Dicho procedimiento relativamente sencillo y barato, permite obtener el *Peso Molecular Promedio Viscoso* \bar{M}_v , otorgando resultados rápidos y aproximados al *Peso Molecular Promedio en Número* \bar{M}_n y al *Peso Molecular Promedio en Peso* \bar{M}_w , cuando técnicas más sofisticadas no se encuentran disponibles o bien, si solamente se requieren análisis previos o de rutina (Sperling, 2006, p. 110).

7.1.2.- ζ Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución (CETAR) ζ

L *a Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución (CETAR),*

es una técnica semejante a cualquier otro tipo de procedimiento cromatográfico, que se encuentra fundamentada en la capacidad de reparto que tiene una fase estacionaria sobre una fase móvil a la cual es capaz de separar en sus componentes principales. En las cromatografías tales como la *Cromatografía De Gases (Gases*

Chromatography-GC) y la *Cromatografía Líquida de Alta Resolución (High Performance Liquid Chromatography-HPLC)*, la fase estacionaria presenta una polaridad ya sea negativa o positiva que genera la retención de los distintos analitos, pero en la cromatografía por exclusión de tamaño, la fase estacionaria consiste en una columna con distintos diámetros de poro (de 1 a 10^6 nm) que, en función del tamaño de las moléculas, aquéllas que son más pequeñas se introducen en las cavidades porosas, lo que provoca un tiempo de residencia mayor, mientras que las más grandes, al no poder posicionarse en los intersticios de la columna, son eluidas rápidamente (Ilustración 7.5). Este método es perfectamente óptimo para la separación de cadenas poliméricas, pues como ya se ha explicado, los pesos moleculares varían en peso y tamaño en los materiales. Los procesos cromatográficos son hoy en día, la herramienta más socorrida y versátil para el análisis de muestras multicomponente (Zuo, 2014, p. vii), y su uso en el ámbito de los polímeros no es la excepción.

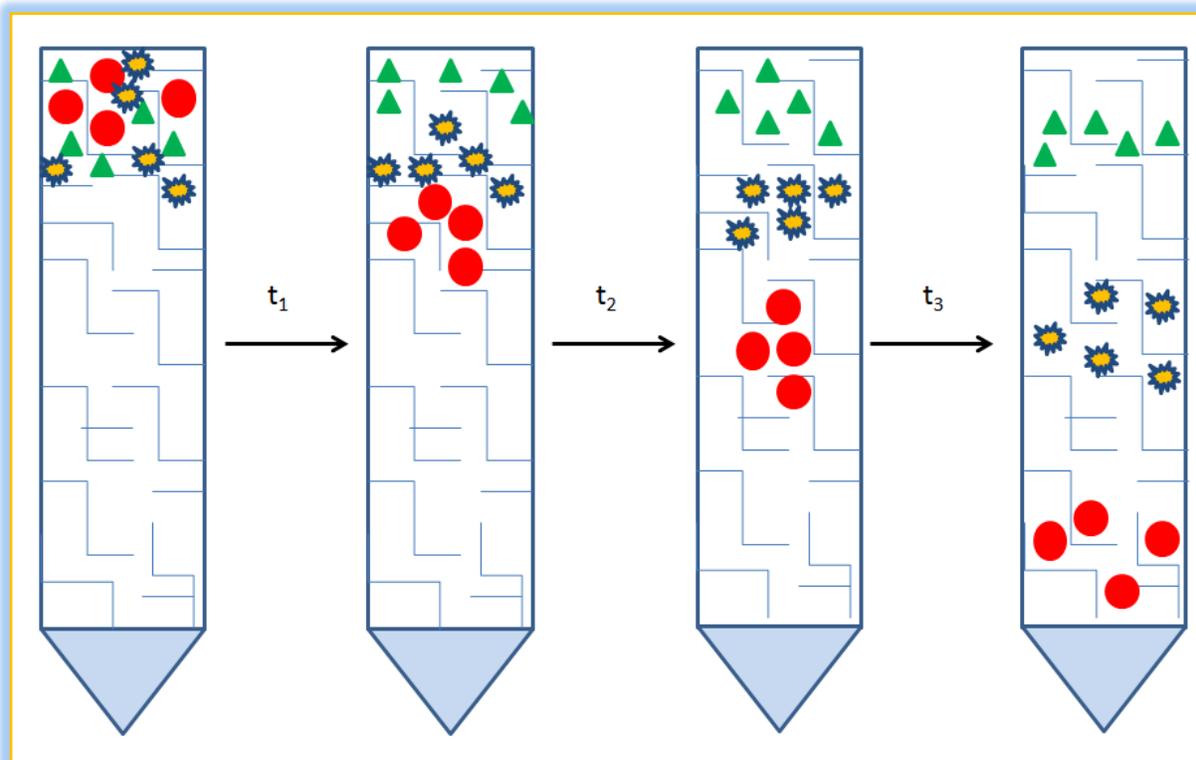


Ilustración 7.6 "Esquema del Comportamiento de Elución de un Polímero Hipotético Mediante la Técnica de Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución".

En sentido estricto, la *Cromatografía por Exclusión de Tamaño*, es un método cromatográfico líquido-sólido que permite la separación de polímeros polidispersos. La columna cromatográfica está empacada con geles insolubles de *Poliestireno* o una mezcla de *Poliestireno-Polidivinilbenceno*, y a través de ella se hace pasar un solvente con una tasa de flujo equivalente a 1 mL/min, con ayuda de una bomba presurizada. Luego la solución polimérica sometida a análisis, es inyectada en la columna y se permite entonces la elución del analito. En la parte inferior de la columna se encuentra un detector (de índice de refracción, UV o dispersión de luz), que responde a la presencia de polímero en el volumen de solvente que ha sido extraído. La exclusión por tamaños de las cadenas poliméricas permite la separación de éstas con lo que puede obtenerse el gráfico de *Distribución de Pesos Moleculares Promedio*. Note como, a diferencia de lo que fue explicado en el apartado 7.1, el orden de elución de los pesos moleculares es inverso a aquél de la distribución estadística gaussiana (Ilustración 7.7). Este método, a pesar de ser costoso, proporciona información detallada sobre todos los tipos de pesos moleculares, convirtiéndolo en uno de los más eficaces.

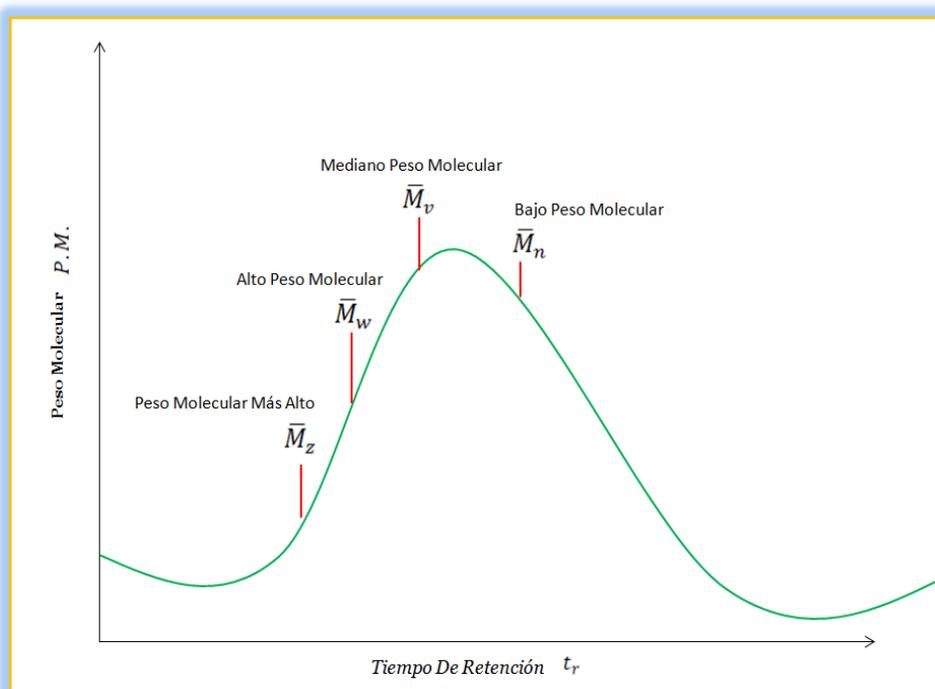


Ilustración 7.7 "Distribución de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Retención para la Técnica de CETAR".

7.2.- ϕ Cálculo Estructural Polimérico ϕ

Si bien, los métodos recién vistos proporcionan el peso molecular de una muestra, puede ser que sea necesario saber cómo está estructurada o mejor aún, conocer, qué clase de polímero se encuentra presente en ella. Para ello, se cuentan con métodos espectroscópicos que permitirán establecer la composición química, la estereoquímica y morfología del material en cuestión, entre los que se encuentran las espectroscopias *Ultravioleta (UV)*, *Infrarroja (IR)*, de Masas, los *Rayos X* y la *Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*, que será la única técnica descrita en este apartado.

7.2.1.- ζ Resonancia Magnética Nuclear (*RMN*) ζ

Cuando se desea conocer el ambiente químico que crean los protones de una molécula y cómo éstos afectan la distribución y la configuración de una cadena, es casi inmediato pensar en recurrir a la técnica de *Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*. El método permite localizar el movimiento y la posición de los protones dando lugar al esclarecimiento de la composición polimérica (*Bahadur*, 2002, p. 93). La práctica de esta técnica, a grandes rasgos, consiste en la disolución de una muestra dentro de un tubo capilar ante la presencia de un solvente deuterado, que será luego, introducida dentro del espectrómetro de *RMN*, y que será sometida a la acción de un campo magnético, provocando una perturbación energética en los protones. Ésta señal se detectará por el ordenador y será recibida como un espectro de radiofrecuencia prácticamente imposible de interpretar. Sin embargo, es por medio de una transformación matemática, que aquellas señales radiofónicas, se convierten en un espectro de *Resonancia Magnética de Protón (¹H-RMN)*. Finalmente, un conocedor en cuestión de la interpretación de tales espectros, argüirá en pocos minutos la estructura molecular de la sustancia analizada.

La teoría físico-matemática que subyace dentro de este método, es nada más y nada menos que la descrita por el *momentum* de la dinámica rotacional. Para esclarecer esto, imagine que un protón unido a una molécula, se encuentra girando sobre un eje imaginario definido por la dirección del enlace que lo une a aquélla y que lo hace de tal forma que describe una forma cónica, de ángulo θ , durante su movimiento precesional (Resnick, 1977, c. 13). En un instante t , el protón tendrá una velocidad angular ω y una velocidad tangencial r , y debido a que es una partícula cargada, manifestará también un momento magnético μ_0 que apuntará, de acuerdo con la regla de la mano derecha, en dirección ortogonal al giro del *spin* nuclear del protón (Ilustración 7.8).

Si a este sistema referencial se le aplica un campo magnético externo B_0 , consecuentemente la interacción entre el momento magnético perteneciente al *spin* nuclear y al nuevo campo aplicado provocará un cambio en la dirección de

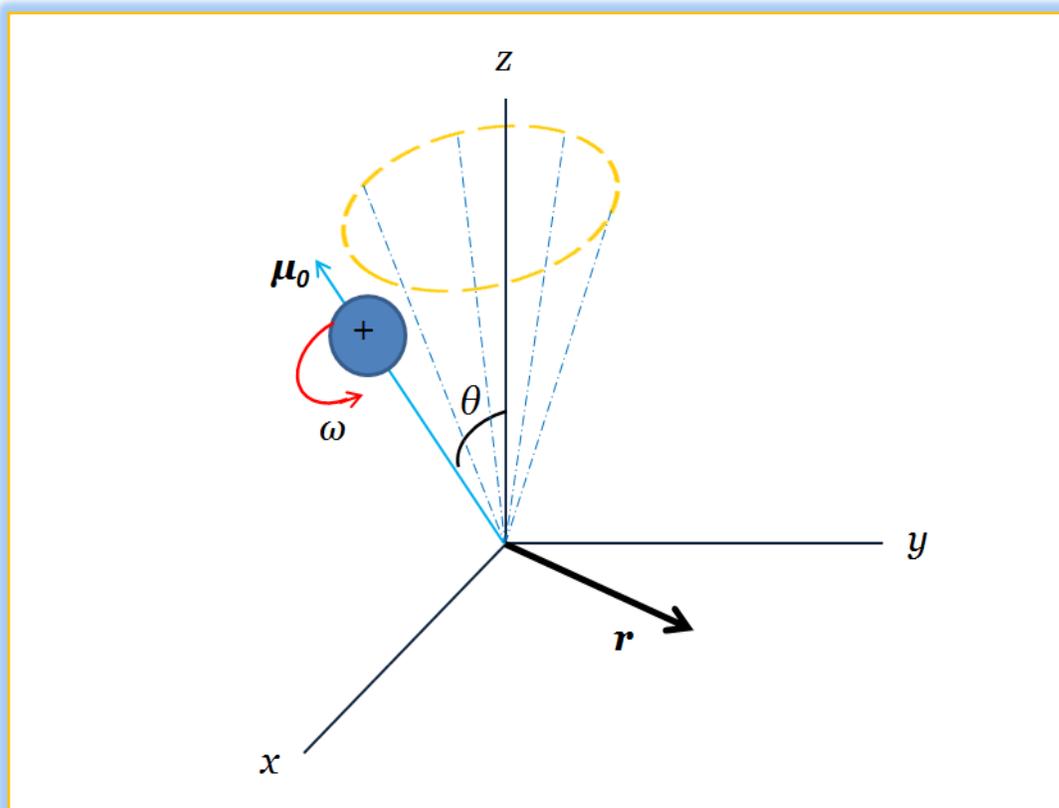


Ilustración 7.8 "Comportamiento de un Protón Durante un Movimiento Precesional". El sentido de giro (*spin*) del protón generará un momento magnético B_0 que tendrá la dirección que indica la regla de la mano derecha.

precesión o bien una amplificación del mismo (Ilustración 7.9), teniendo efectos en la velocidad angular precesional final del átomo (Joseph, 1973, p. 6). Tal efecto puede ser expresado mediante la siguiente fórmula, donde γ es una constante de proporcionalidad giromagnética:

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Ecuación 7.18

Esta ecuación, expresa que la velocidad precesional de un protón es directamente proporcional al campo magnético aplicado. Visto desde otra perspectiva, la aplicación de un campo magnético provoca que los protones pasen de un estado de baja energía a otro de alta y para ello deben haber absorbido una parte de la energía electromagnética irradiada.

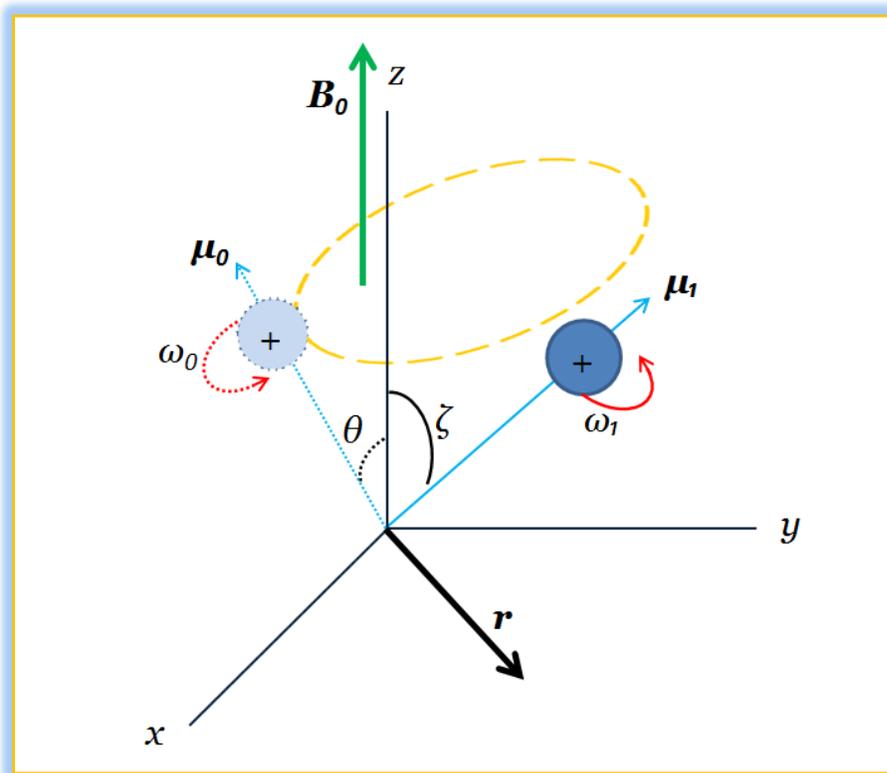


Ilustración 7.9 "Esquemática del Cambio en la Velocidad Angular Precesional de un Protón". Cuando se aplica un campo magnético B_0 , sobre un protón con momento magnético μ_0 , velocidad angular precesional ω_0 y ángulo θ iniciales, el protón experimenta una perturbación electromagnética que lo fuerza a cambiar de estado.

Estos cambios, son detectados por el equipo de **RMN**, que consiste básicamente en un imán productor de un campo magnético y altamente homogéneo, un transmisor y modulador de radiofrecuencias, y un receptor. En la Ilustración 7.10 podrá encontrar un esquema mucho más detallado de esto.

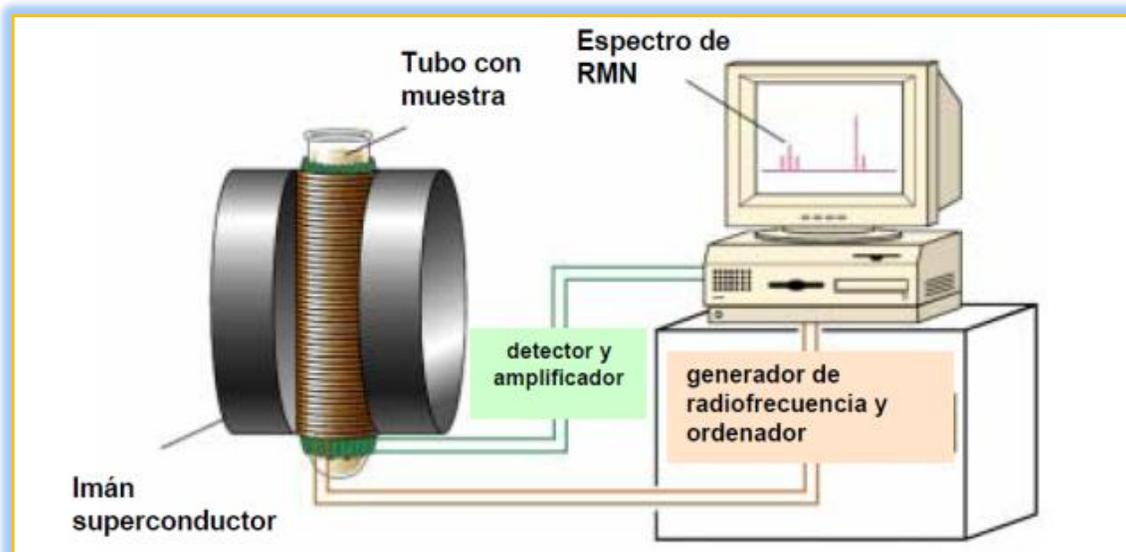


Ilustración 7.10 "Esquemmatización del Proceso de Resonancia Magnética Nuclear"⁶⁷.

Ya que se han aplicado, tanto la intensidad de campo magnético (ondas electromagnéticas) y los pulsos de radiofrecuencia, la cantidad energética absorbida por los protones para generar una perturbación en el sentido o magnitud de rotación, es medida y representada como el espectro **FID** (*Free Induction Decay*) (Keeler, 2005, p. 14), que es en realidad la agrupación y superposición de todas las señales de absorción y emisión energética acontecidas, durante el número de barridos realizados por el equipo de **RMN**. El espectro, después es reformado por medio de una transformación matemática, conocida como *Transformada de Fourier* (Benesi, 2015, p. 33), que genera un cambio en el plano *energía aplicada/tiempo*, hacia el plano *frecuencia/intensidad*, lo que conduce a la obtención del espectro final de **RMN** (Ilustraciones 7.11 y 7.12).

La representación rigurosa de esta transformación, se expresa como:

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt$$

Ecuación 7.19

Integrando por partes la ecuación 7.19, se obtiene:

$$u = f(t) \quad v = \frac{-e^{-i\omega t}}{i\omega}$$

$$du = f'(t) \quad dv = e^{-i\omega t}$$

$$\therefore$$

$$\int_0^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt = \left| -\frac{f(t)e^{-i\omega t}}{i\omega} \right|_0^{\infty} - \left[-\int_0^{\infty} \frac{f'(t)e^{-i\omega t}}{i\omega} dt \right]$$

Ecuación 7.20

Y suponiendo que la enésima derivada de $f(t)$, converja en 1, entonces:

$$F(\omega) = \left| -\frac{f^0(t)e^{-i\omega t}}{(i\omega)^1} - \frac{f'(t)e^{-i\omega t}}{(i\omega)^2} - \frac{f^{2'}(t)e^{-i\omega t}}{(i\omega)^3} \dots - \frac{f(t)^{n'-1}e^{-i\omega t}}{(i\omega)^n} - \frac{e^{-i\omega t}}{(i\omega)^{n+1}} \right|_0^{\infty}$$

Ecuación 7.21

Finalmente, por la relación de *Euler* (Zill, 2015, p.130), la ecuación 7.21 resultará:

$$F(\omega) = \left| -\frac{f^0(t)[\cos(\omega t) - i \operatorname{sen}(\omega t)]}{(i\omega)^1} - \frac{f'(t)[\cos(\omega t) - i \operatorname{sen}(\omega t)]}{(i\omega)^2} - \dots \right. \\ \left. - \frac{f^{n'-1}(t)[\cos(\omega t) - i \operatorname{sen}(\omega t)]}{(i\omega)^n} - \frac{[\cos(\omega t) - i \operatorname{sen}(\omega t)]}{(i\omega)^{n+1}} \right|_0^\infty$$

Ecuación 7.22

Siendo así, el hecho posible de transformar una función, que mide los tiempos de relajación energéticos de los núcleos sometidos a un campo magnético, a otra basada en la frecuencia angular precesional nuclear dependiente del ambiente químico y expresada como una serie de senos y cosenos (Levitt, 2008, p. 97).

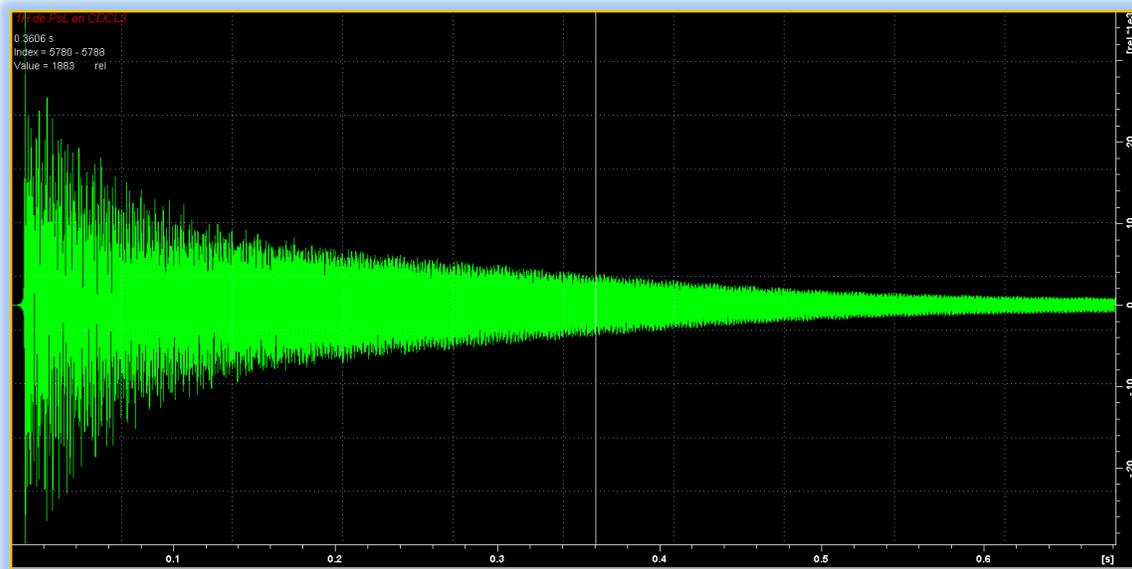


Ilustración 7.11 "Espectro de Decaimiento de Libre Inducción (FID- Free Induction Decay)".

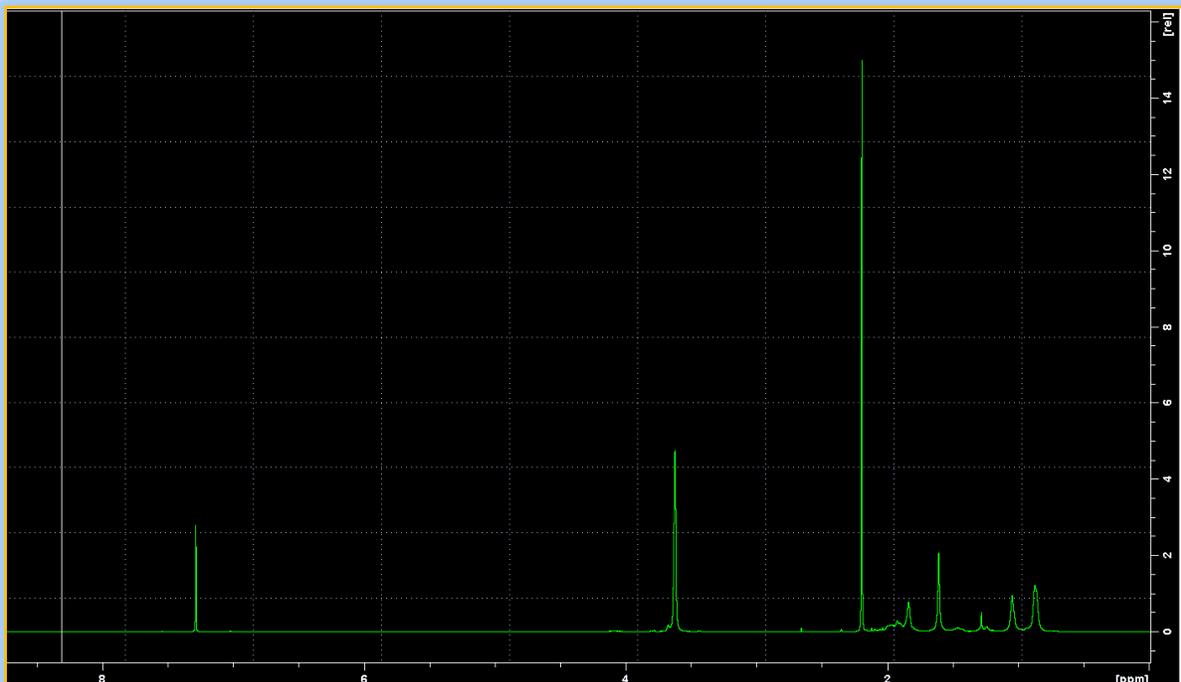


Ilustración 7.12 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear". Una vez que se ha obtenido el espectro FID, un cambio de plano matemático, efectuado por la Transformada de Fourier, permite obtener otro mucho más fácil de interpretar.

En cuanto se obtiene el espectro, es necesario comenzar el análisis de éste, y por lo general 3 de los parámetros más importantes a tomar en cuenta son el *Desplazamiento Químico* (δ) y la *Multiplicidad de las Señales* (J) e *Integración* de las mismas. Los desplazamientos químicos son consecuencia directa de los campos magnéticos producidos por la presencia de electrones en la molécula, lo cual ocasiona un efecto de protección o apantallamiento ante el campo magnético aplicado, dando como resultado que cada núcleo bajo estudio, manifieste una diferencia de absorción o emisión energética a la que experimentaría de encontrarse con o sin los efectos de un grupo protector. Con base en lo anterior, se puede determinar, según tal desplazamiento, el grupo funcional que origina la señal, permitiendo así, dilucidar las familias químicas que componen una molécula.

Por otra parte, la multiplicidad de las señales, se encuentra estrechamente relacionadas con las *Constantes de Acoplamiento* (J) y hacen alusión a las distancias que separan a los picos presentes en el espectro. Además, permite

clasificarlas en singuletes, dobletes, tripletes, cuatripletos, etc.; cuya finalidad es facilitar el esclarecimiento de las secuencias de unión entre átomos y grupos funcionales, lo que permite entonces, dar una certera y detallada estructura química (Ilustración 7.13). La *Integración* de las señales permite conocer la cantidad de protones que una señal representa.

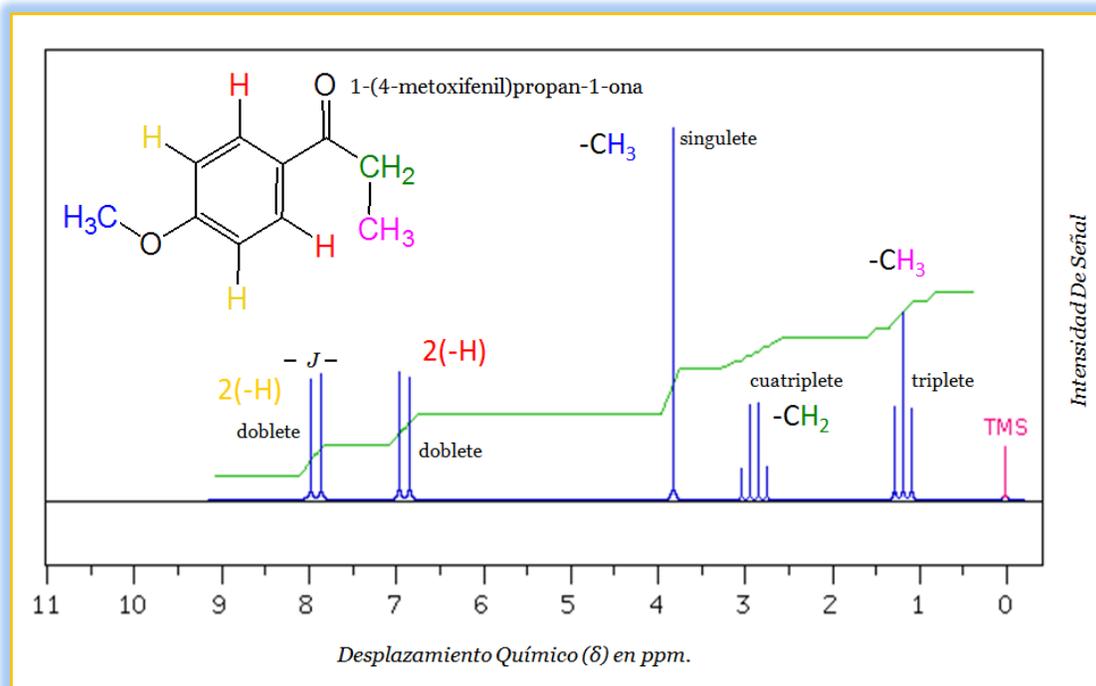


Ilustración 7.13 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H para la Molécula de 1-(4-metoxifenil)propan-1-ona". Se muestran la multiplicidad de las señales correspondientes a cada ambiente químico de los protones y que dependen directamente de las constantes de acoplamiento J Modificada de: 68.

La técnica de **RMN**, a pesar de ser una invaluable herramienta para el análisis molecular, presenta una peculiaridad que hace referencia al *spin nuclear* (I) de los isótopos de un elemento. Sólo aquéllos que presenten un número de masa y/o carga impar, podrán ser medidos por el equipo puesto que presentarán I (Joseph, 1973, p. 2). Si el átomo en cuestión manifiesta un número par de carga o masa, los nucleones estarán todos "neutralizados" con respecto a las direcciones de giro y sus fuerzas se anularán mutuamente, por lo que las energías de emisión y absorción no podrán ser medidas.

7.3.- ϕ Cálculo de Propiedades Térmicas Poliméricas ϕ

*L*as propiedades térmicas de un polímero, son características intrínsecas que facilitan la caracterización y describen su comportamiento molecular. Tales particularidades son conocidas como las *Transiciones Térmicas* de un material polimérico, que son clasificadas en *Temperatura de Transición Vítrea (T_g)* y *Temperatura de Fusión (T_m)*. Estos datos permiten tener una idea de la interacción de las cadenas poliméricas y de sus fuerzas de cohesión (*Bahadur*, 2002, p. 152), pues entre mayor sean, hará referencia a su alto índice de cristalinidad o en su defecto a su estructura amorfa. Puede mencionarse que existen cuatro principales tipos de técnicas analíticas térmicas: El *Análisis Termogravimétrico Derivado (DTG)*, *Análisis Termogravimétrico (TGA)*, *Análisis Térmico Diferencial (DTA)* y *Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)*. Usualmente todos estos análisis pueden ser efectuados en un solo equipo que se representa en la Ilustración 7.14. En razón de los alcances de esta obra, sólo se describirán dos de los procedimientos más empleados en el área de polímeros, que son el *TGA* y la *DSC*.



Ilustración 7.14 "Equipo de Análisis Térmico". En instrumentos como el aquí mostrado, por lo general se obtienen curvas de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ⁶⁹.

7.3.1.- ζ Análisis Termogravimétrico (TGA) ζ

Esta técnica se basa, en el monitoreo de la pérdida de densidad másica de una muestra polimérica con respecto a los incrementos de temperatura. Comúnmente, 7 a 11 mg de la muestra son colocados en una balanza electrónica conectada a un sensor de temperatura para, *ipso facto*, aplicar un gradiente de ésta y de comportamiento ascendente. Conforme pasa el tiempo, el equipo detecta el peso restante del material y se grafica a modo de curvas en forma de *S* invertida, que detallan la temperatura y la masa de polímero restante (Ilustración 7.15). Con ellas puede determinarse la *Temperatura Media de Descomposición* T_m , o identificar fácilmente cambios de pendiente en la curva, que indicará la temperatura a la que ocurre la pérdida del 50 % del peso muestral. Los polímeros con una T_m baja, denotarán la disposición amorfa de sus cadenas y se degradarán a temperaturas menores. Caso contrario sucederá con polímeros cristalinos, pues al mantener una mayor interacción entre cadenas y mayor ordenamiento, las temperaturas para vencer las fuerzas de tales interacciones, les otorgará valores térmicos de descomposición, más altos (Brazel, 2012, p. 92).

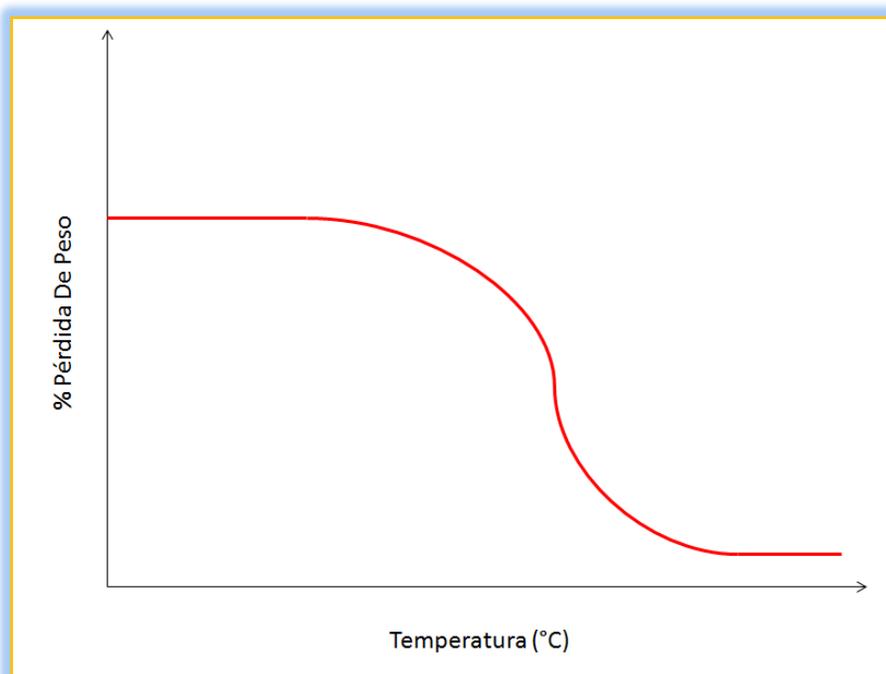


Ilustración 7.15 "Curva Típica de Análisis Termogravimétrico (TGA)".

7.3.2.- ζ Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ζ

Si existe la necesidad de estudiar las transiciones de estado que sufre un material polimérico o inclusive su estabilidad ante un incremento de temperatura, es adecuado utilizar el método de la *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*. En ella, la muestra se someterá a un flujo de calor y se comparará con un patrón de referencia. Conforme los cambios de temperatura son aplicados, las señales se grafican a modo de picos que pueden encontrarse por abajo o encima de una línea base (Ilustración 7.16). Los picos que estén por encima de aquélla, harán referencia a un proceso endotérmico mientras que, los que se hallen por debajo aludirán a un proceso exotérmico (*Bahadur, op. cit., p. 159*). La técnica hace posible la obtención de la *Temperatura de Transición Vítrea (T_g)* que indica el inicio del reblandecimiento del polímero. También permite adquirir diversos datos termodinámicos como lo son, cambios y transiciones térmicas, estudio de procesos de deshidratación y/o degradación, medición de capacidades caloríficas, porcentajes de cristalinidad y de composición de mezclas poliméricas.

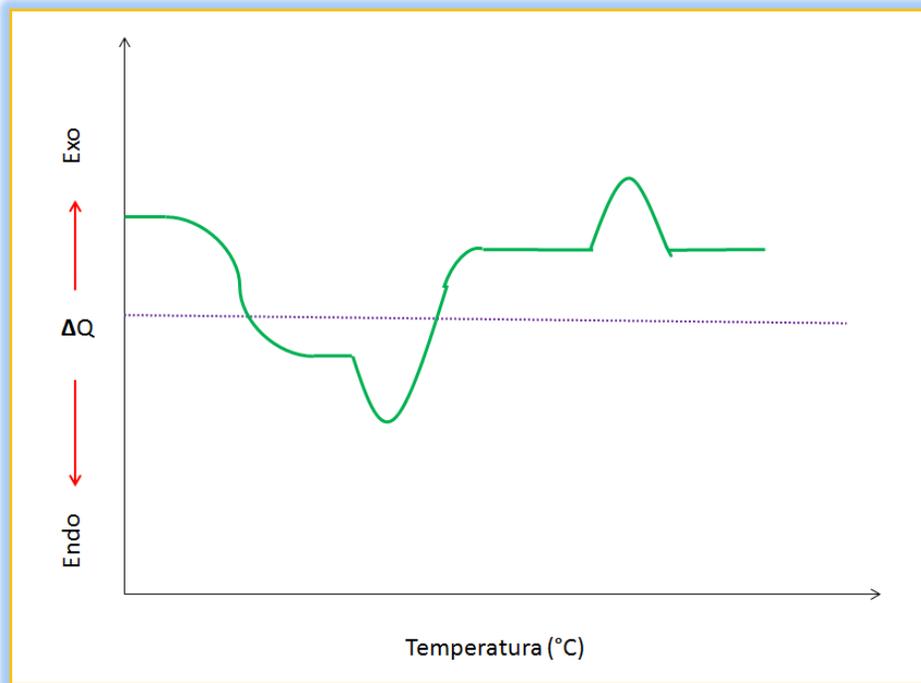


Ilustración 7.16 "Representación de un Gráfico Típico Obtenido por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)".

CAPÍTULO 2

*Ж PREMISAS
EXPERIMENTALES Ж*

Capítulo 2

PREMISAS EXPERIMENTALES

⌘ PROPOSICIONES PREVIAS ⌘

*P*uesto que ya se han sentado las bases de los principios teóricos de mayor importancia para el entendimiento del experimento que se desarrollará en este trabajo, ahora se deben dejar en claro, las propuestas y alcances que pretenden ser realizados. Se comenzará por describir la tesis que dará origen a todo el sustento experimental, o sea, basando las expectativas en los efectos demostrados del *Estrés Ultrasónico (EU)* sobre un polímero, se buscará observar y comprobar que cambios ocurren en una muestra de *Poliestireno (PS)* cuando se somete a la acción de dos campos de frecuencias ultrasónicas, correspondientes a los 42 kHz y a los 1.2 MHz y si estas frecuencias son idóneas para provocar variaciones en el peso molecular.

A diferencia de los experimentos llevados a cabo por *Smith*, quien empleó estándares de *Poliestireno* y *Polimetilmetacrilato*, frecuencias ultrasónicas menores a los 16 kHz y tiempos de sonicación mayores a las 3 horas para la degradación y copolimerización, aquí se utilizarán residuos de embalaje, vajillas desechables y desperdicios de *PS*, e incluso períodos de estrés ultrasónico que no sobrepasarán la hora para llevar a cabo procesos degradativos semejantes. La finalidad primordial es hallar aplicaciones primeramente a nivel laboratorio y en un futuro cercano a escala industrial, como la elaboración de estándares, películas plásticas, pinturas, copolímeros, compósitos y sensores de pH, que fomenten el reciclaje de tales desechos y así reducir costos, ofreciendo de igual forma, una alternativa para disminuir la contaminación polimérica generada por el *PS*.

Ж JUSTIFICACIÓN Ж

*E*l presente trabajo de investigación es motivado por razones evidentes que impactarán en el porvenir del reciclaje. Primeramente, la contaminación ambiental es en sí misma un área fructífera de descubrimientos que debe ser estudiada. Por ello, la necesidad de encontrar alternativas baratas, sin producción de residuos intermediarios y con el inherente beneficio de la creación de nuevos materiales a partir de materia prima proveniente de desechos, es por hoy y será una de las tareas de la química de mayor preponderancia, y una de las maneras para lograr tal objetivo es el uso de fuentes ultrasónicas.

Aunado a lo anterior, el fomento del reciclaje y de la reutilización del *PS*, podría generar la síntesis de materiales nuevos y aplicables en diversos terrenos de la actividad industrial, con lo cual se argüiría la disminución de costos y la disminución de polución, creando condiciones propicias para nuevas fuentes de trabajo; tan sólo de llegar a ser posible el desarrollo e implementación de un procedimiento industrializado de reciclaje ultrasónico.

Ж HIPÓTESIS Ж

Si se somete a una muestra de desecho de *Poliestireno* bajo los efectos del *Estrés Ultrasónico*, durante diferentes lapsos de sonicación y a diferentes frecuencias, en solventes tales como el *Cloroformo*, *Tetrahidrofurano* y *Tolueno*; en consecuencia se podrá observar un cambio de peso molecular como resultado de la degradación de sus cadenas poliméricas, cuyo efecto permitirá obtener pesos moleculares estándar, para ser utilizados en diversas aplicaciones.

Una muestra de *Poliestireno*, a la cual se le aplique una frecuencia ultrasónica cada vez mayor, tenderá a presentar una disminución en su peso molecular proporcional a la frecuencia aplicada.

Ж OBJETIVOS Ж

- **E**valuar los efectos del **EU** sobre residuos de **PS** aplicando dos frecuencias ultrasónicas, en tres solventes y a cinco tiempos de sonicación crecientes para observar los cambios en el peso molecular que podrán originarse en aquél.
- **G**enerar la disminución del peso molecular de las muestras de **PS** empleando el **EU** con la finalidad de obtener estándares de pesos moleculares diferentes que servirán como posibles patrones de calibración para los equipos de *Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución (CETAR)* y Resonancia Magnética Nuclear (**RMN**).
- **C**aracterizar las muestras de **PS** que hayan sido puestas bajo los efectos del **EU** por medio de técnicas tales como **CETAR**, **RMN**, *Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)* y *Análisis Termogravimétrico (TGA)* con la finalidad de establecer los cambios en sus pesos moleculares, polidispersidad, arreglo estereoquímico y propiedades térmicas.
- **L**levar a cabo la copolimerización de residuos de **PS** con otro residuo polimérico contaminante (**PMMA**) bajo los efectos del **EU** para sintetizar copolímeros y/o compósitos con propiedades diferentes a las de los polímeros iniciales.
- **S**er un partícipe en el fomento de una alternativa de reciclaje económica, rápida y sencilla que emplee el **EU** para crear nuevos materiales con aplicaciones industriales.

CAPÍTULO 3

*Ж MATERIALES Y
MÉTODOS Ж*

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

Ж MATERIAL Ж

Para dar paso al experimento, se enlistan a continuación los dispositivos y materiales necesarios para realizarlo.

Tabla 3.1 *Material de Vidrio*

Nombre	Capacidad/Descripción	Cantidad
Caja de Petri		3
Frasco Vial c/Tapa	10 mL	30
Frasco Vial c/Tapa	5 mL	40
Frasco Vial c/Tapa para <i>CETAR</i>	2 mL	50
Matraz Aforado	10 mL	5
Pipeta Graduada	5 mL	2
Pipeta Pasteur	2 mL	20
Pipeta Volumétrica	5 mL	2
Probeta	100 mL	2
Tubo para <i>RMN</i>	5mm*7in	20
Vaso de Precipitados	100 mL	5
Vaso de Precipitados	250 mL	5
Vaso de Precipitados	1 L	1
Vaso de Precipitados	2 L	1
Vidrio de Reloj	-	3
Viscosímetro de Ostwald	-	1
Viscosímetro de Cannon- Fenske	-	1

Tabla 3.2 *Material Metálico*

Nombre	Descripción	Cantidad
Espátula	-	1
Gradilla	-	1
Nuez	-	1
Pinzas de Disección	-	2
Pinzas de Tres Dedos	-	1
Soporte Universal	-	1
Tenazas para Vaso P.P.	-	2

Tabla 3.3 *Equipos*

Nombre	Descripción	Cantidad
Balanza Analítica	Metler Toledo	1
Baño Ultrasónico	Cole Parmer/42 kHz	1
Cromatógrafo de CETAR		1
Equipo de Análisis Térmico	SPT-Q600	1
Espectrómetro de RMN	Bruker™ 400 MHz	1
Horno	Quincy Lab Inc	1
Nebulizador Ultrasónico	Yuehua WH802/1.2 MHz	1
Parrilla	Barnstead In. SP18425	1

Tabla 3.4 *Materiales Varios*

Nombre	Descripción	Cantidad
Bolsa De Plástico	Cierre Hermético /5*10 cm	100
Cinta Adhesiva	Rollo	2
Cronómetro	-	1
Cúter	-	1
Etiquetas	Paquete	1
Filtro de Microporo	0.45 µm	6
Jeringa	5 mL	1
Papel Filtro	-	1
Perilla de Succión	-	1
Piseta	-	2
Termómetro	400	1
Tijeras	-	1

Tabla 3.5 *Reactivos*

Nombre	Descripción	Cantidad
Acetona	Civec/Grado Técnico	3 L
Agua Destilada	-	4 L
Anaranjado De Metilo	Aldrich/99%	1 g
Cloroformo	Baker/99.9%	1 L
Cloroformo Deuterado	Aldrich/99.96%	50 mL
Naranja II	Aldrich/99%	1 g
Residuos De Poliestireno	Sólido Blanco	250 g
Residuos De Polimetilmetacrilato	Sólido Transparente	100 g
Rojo Disperso	Aldrich/96%	1 g
Tetrahidrofurano	Baker/HPLC	2 L
Tolueno	Baker/99.90%	1 L

Ж PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Ж

*E*l proceso experimental consiste básicamente en 6 procedimientos generales, que son: *Selección de Residuos de Poliestireno, Purificación de Residuos de Poliestireno, Pruebas Viscosimétricas, Preparación de Soluciones de Poliestireno, Pruebas Ultrasónicas y Caracterización*; que serán descritos minuciosamente a continuación. Con motivo de la fácil comprensión en cada proceso, se ha anexado inmediatamente al término de cada procedimiento, el diagrama de flujo que lo representa.

3. I.- Selección de Residuos de Poliestireno

- 1.- Decida cuidadosamente la materia prima a emplear, pues puede provenir de restos de embalaje, vajillas desechables, envases de productos lácteos o bloques de *Poliestireno*. De ser posible, elija aquéllos que se encuentren relativamente limpios o libres de contaminantes ajenos al material.
- 2.- En caso de emplear un desecho que se encuentre contaminado con algún resto de comida, suciedad o polvo, lávelo con agua y jabón para retirarlos, luego deje secar los desechos de *Poliestireno*.
- 3.-Fragmente en pedazos pequeños los residuos de *Poliestireno* y almacénelos en frascos de vidrio con una etiqueta que describa la fuente de donde se obtuvieron, es decir si provienen de restos de embalaje, envases de comida, etc.

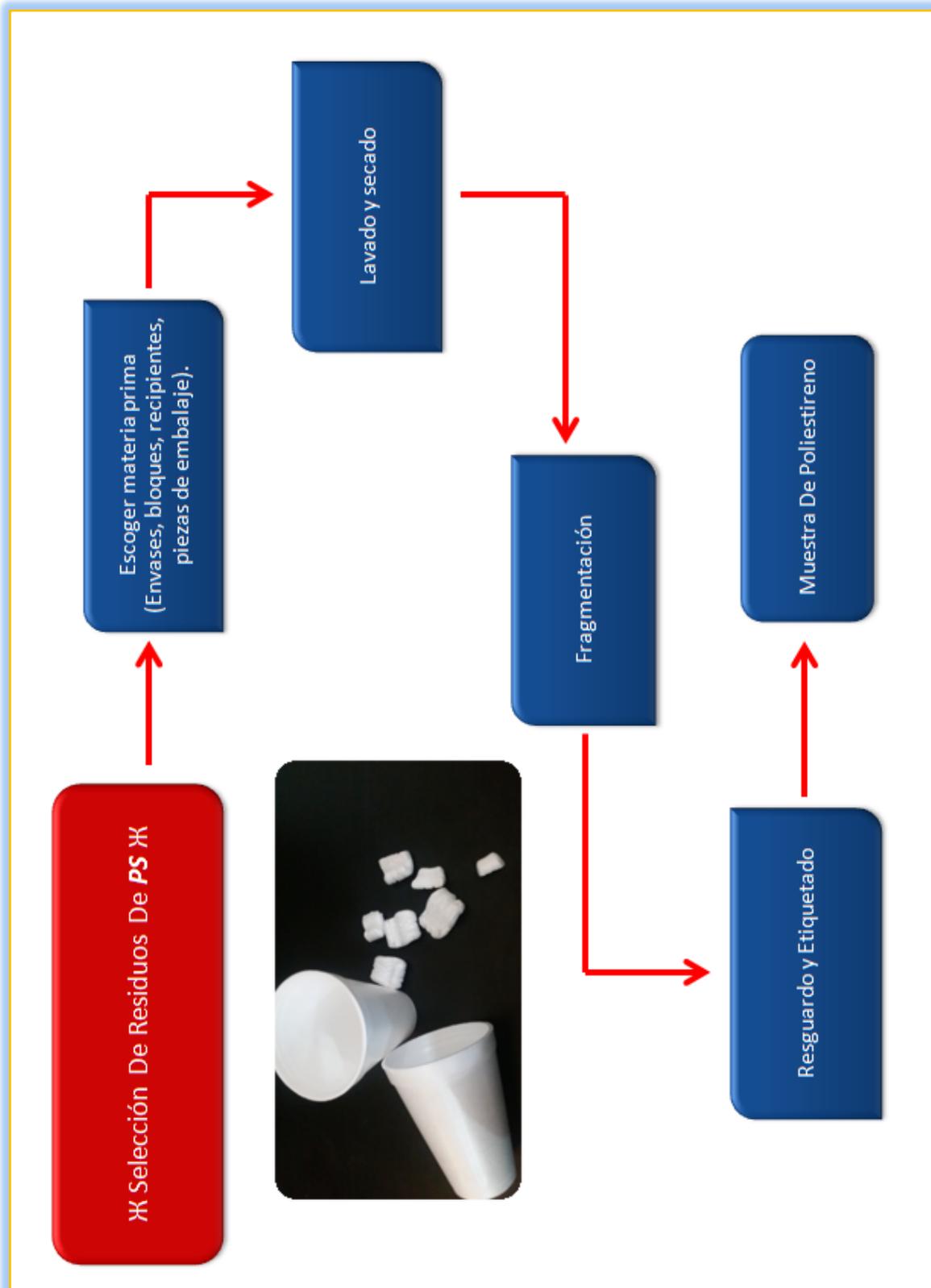


Diagrama 3.1 "Diagrama de Flujo. Selección de Residuos de Poliestireno".

3. II.- Purificación de Residuos de Poliestireno

- 1.- Tome uno de los frascos que contengan la muestra de *Poliestireno* previamente seleccionada y lavada, y transfiera a un vaso de precipitados de 250 mL.
- 2.- Adicione 50 mL de *Cloroformo* y coloque el sistema sobre una parrilla con agitación magnética. Introduzca un agitador magnético y deje remover lentamente la mezcla por alrededor de 15 minutos.
- 3.- En otro vaso de precipitados de 250 mL, vierta 50 mL de *Etanol* y a éste último agregue la mezcla de solvente-*Poliestireno* para favorecer la reprecipitación del polímero.
- 4.- La masa blanca precipitada obtenida, deberá ser colocada dentro de un vaso de precipitados de 100 mL que introducirá en un horno a una temperatura de 40 °C. Se recomienda dejar secar el precipitado por un lapso de 12 horas o hasta la eliminación total de los solventes.
- 5.- Una vez seco, guarde el polímero purificado dentro de un frasco y etiquételo con la leyenda "*Poliestireno Purificado*".

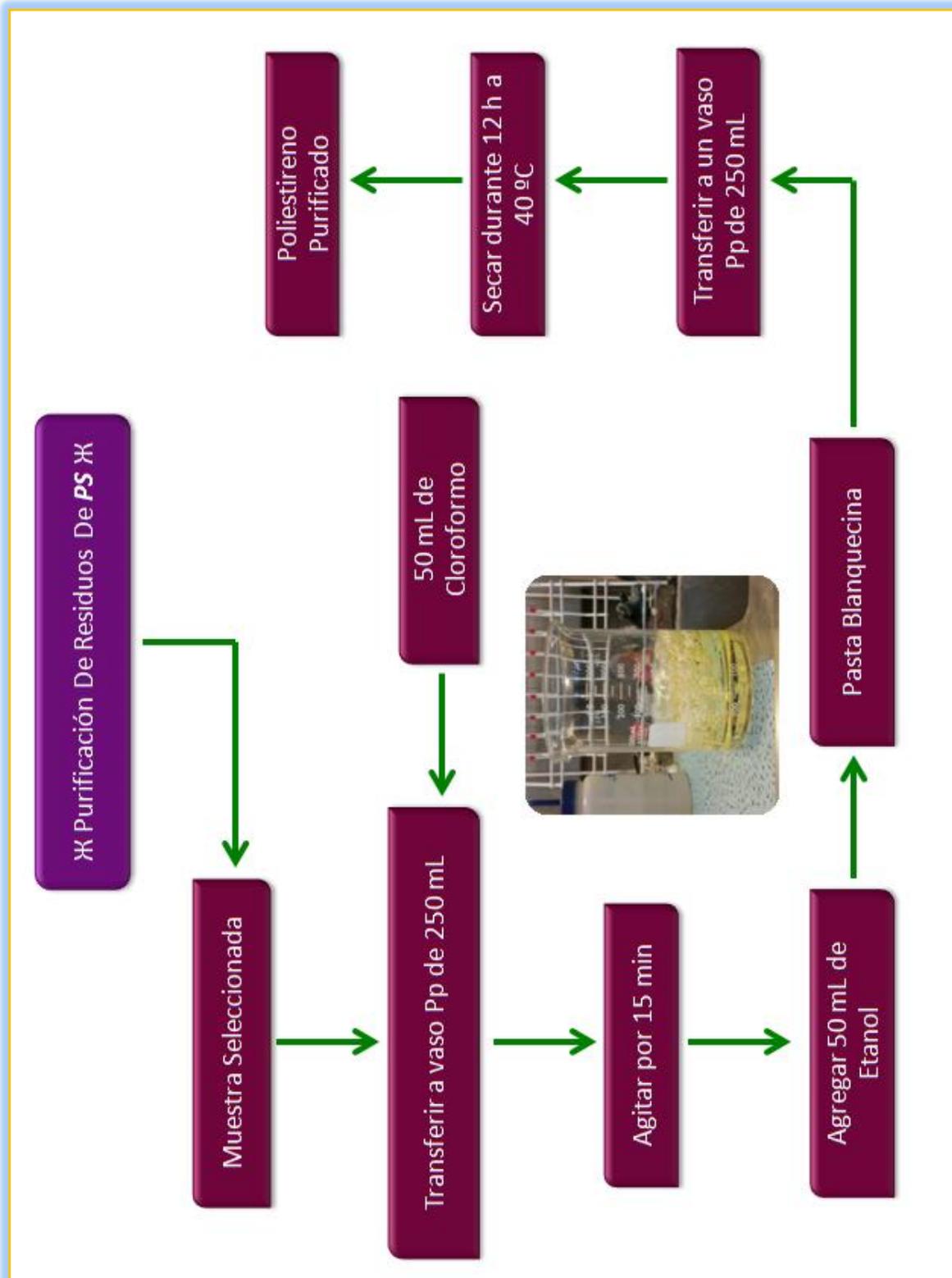


Diagrama 3.2 "Diagrama de Flujo. Purificación de la Muestra Polimérica".

3. III.- Pruebas Viscosimétricas Preliminares

- 1.- Lave perfectamente los materiales de vidrio a utilizar, sobre todo el viscosímetro. Una vez lavados, enjuáguelos con una solución de alcohol-acetona (70-30) y deje evaporar los solventes el tiempo que sea necesario o utilice un horno, a una temperatura de 60° C, para acelerar dicha evaporación.
- 2.- Una vez realizado lo anterior, coja un vaso de precipitados de 2 L y llénelo de agua hasta su máxima capacidad.
- 3.- Coloque el vaso de precipitados lleno de agua sobre la parrilla de calentamiento y ajuste a la temperatura de análisis, que depende del sistema polímero-solvente que se desee (Recuerde que la temperatura debe ser un parámetro, bajo estricto control experimental y que ésta depende de las constantes de *Mark-Houwink-Sakurada (MHS)*, previamente descritas en el apartado 7.1.1 del Capítulo 1.0).
- 4.- Tome el viscosímetro (*Cannon-Fenske*, *Ubbelholde* u *Ostwald*) y con ayuda de una liga, coloque un termómetro en el costado del tubo más grueso de aquél.
- 5.- Posteriormente, sumerja el viscosímetro unido al termómetro, dentro del vaso de precipitados que contendrá el agua ya precalentada a la temperatura ideal, según la prueba viscosimétrica que se esté llevando a cabo.
- 6.- Sujete firmemente el viscosímetro, mediante una pinza de tres dedos a un soporte universal.
- 7.- Una vez sumergido el viscosímetro, permita que se alcance el equilibrio térmico y de ser posible que la temperatura no varíe en un rango de $\pm 1^{\circ}$ C. (Se recomienda que a menudo revise la temperatura y al observar una variación de ésta, que exceda lo recomendado, utilice un vaso de precipitados para extraer cierta cantidad de líquido del sistema y reemplácelo por agua más fría. Repita cuantas veces sea necesario para mantener constante la temperatura).

8.- Por otra parte, prepare 5 soluciones de 10 mL del polímero de interés, de concentraciones crecientes de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 % que disolverá con el solvente que designen las constantes de **MHS**.

9.- De conformidad con el dispositivo elaborado de los pasos 1 a 7, introduzca por el lado más ancho del viscosímetro 10 mL del solvente puro. Acto seguido, por el lado más delgado deberá succionar el líquido con ayuda de una perilla hasta sobrepasar la marca más alta presente en el viscosímetro.

10.- Cronometre el tiempo que requiere el líquido en pasar del inicio de la marca más alta hasta la marca inferior del mismo.

11.- Repita los pasos 9 y 10 con el solvente puro y con cada una de las disoluciones elaboradas en el paso 8 hasta obtener como mínimo 5 tiempos de viscosidad.

12.- Anote todos sus resultados y procéselos matemáticamente para que con ellos obtenga las viscosidades relativa, específica, reducida e inherente.

13.- Grafique las viscosidades reducida e inherente como funciones de concentración/viscosidad y extrapole sus valores a la concentración cero. Determine así la viscosidad intrínseca.

14.- Echando mano de la viscosidad intrínseca y la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada*, calcule el *Peso Molecular Promedio Viscoso* \bar{M}_v .

15.- Realice este procedimiento para obtener una aproximación a los *Pesos Moleculares Promedio en Número* \bar{M}_n y en *Peso* \bar{M}_w , para cada una de las diferentes muestras poliméricas con la finalidad de definir la existencia de diferentes rangos de pesos moleculares provenientes de éstas.

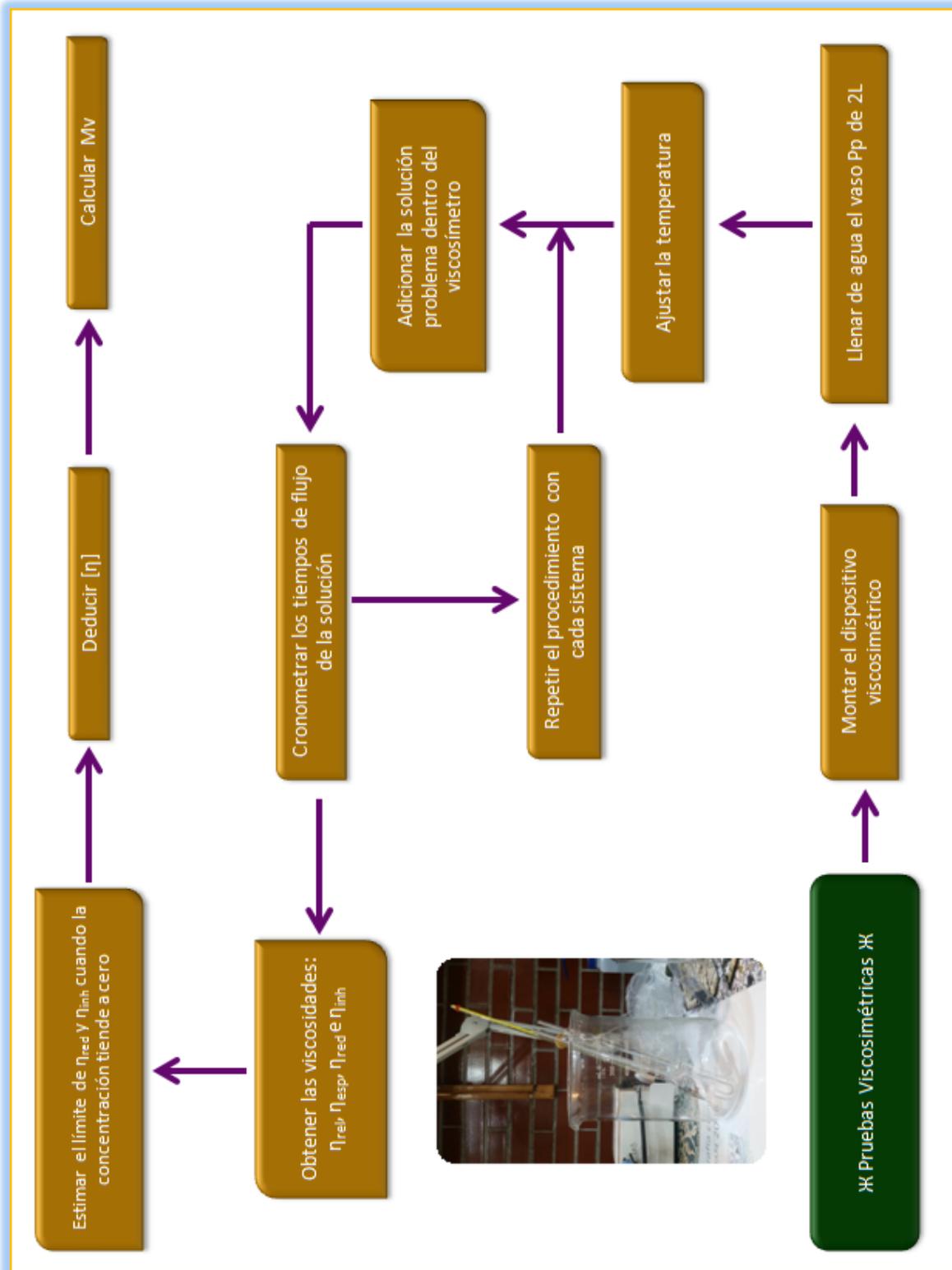


Diagrama 3.3 " Diagrama de Flujo. Pruebas Viscosimétricas Preliminares".

3. IV.- Pruebas Ultrasónicas

3. IV. 1.- η Pruebas de Degradación η

- 1.- Lave 15 frascos viales de 5 mL y distribúyalos en 3 quintetos que corresponderán al tipo de solvente empleado: *Cloroformo*, *Tetrahidrofurano* y *Tolueno*.
- 2.- A cada frasco vial componente de los quintetos designados en el paso anterior, désígnelos y etiquételos con el nombre del solvente y con los números del 0 al 4.
- 3.- Pese 50 mg de la muestra polimérica dentro de frascos viales de 5 mL y disuélvalos en 2 mL de su respectivo solvente; luego tápelos. En caso de presentar problemas de disolución deje reposar las muestras durante 12 horas.
- 4.- Prepare el dispositivo generador de Estrés Ultrasónico para llevar a cabo las pruebas degradativas.
- 5.- Tome todos los frascos viales que haya designado con el número 1 y sométalos a 15 minutos de *Estrés Ultrasónico*, luego aquéllos designados con el número 2 manténgalos por 30 minutos, a los designados con el número 3 durante 45 minutos, y finalmente a los etiquetados con el número 4 aplíqueles 60 minutos de estrés ultrasónico. Los viales marcados con el número cero no serán sometidos a ningún tipo de estrés mecanoquímico.
- 6.-Una vez terminados los tiempos de sonicación, coloque los viales destapados en una campana de extracción para dejar evaporar en su totalidad los solventes.
- 7.- Cuando la evaporación se haya llevado a cabo por completo, retire las películas poliméricas de los frascos y resguárdelas en bolsas de plástico debidamente etiquetadas.

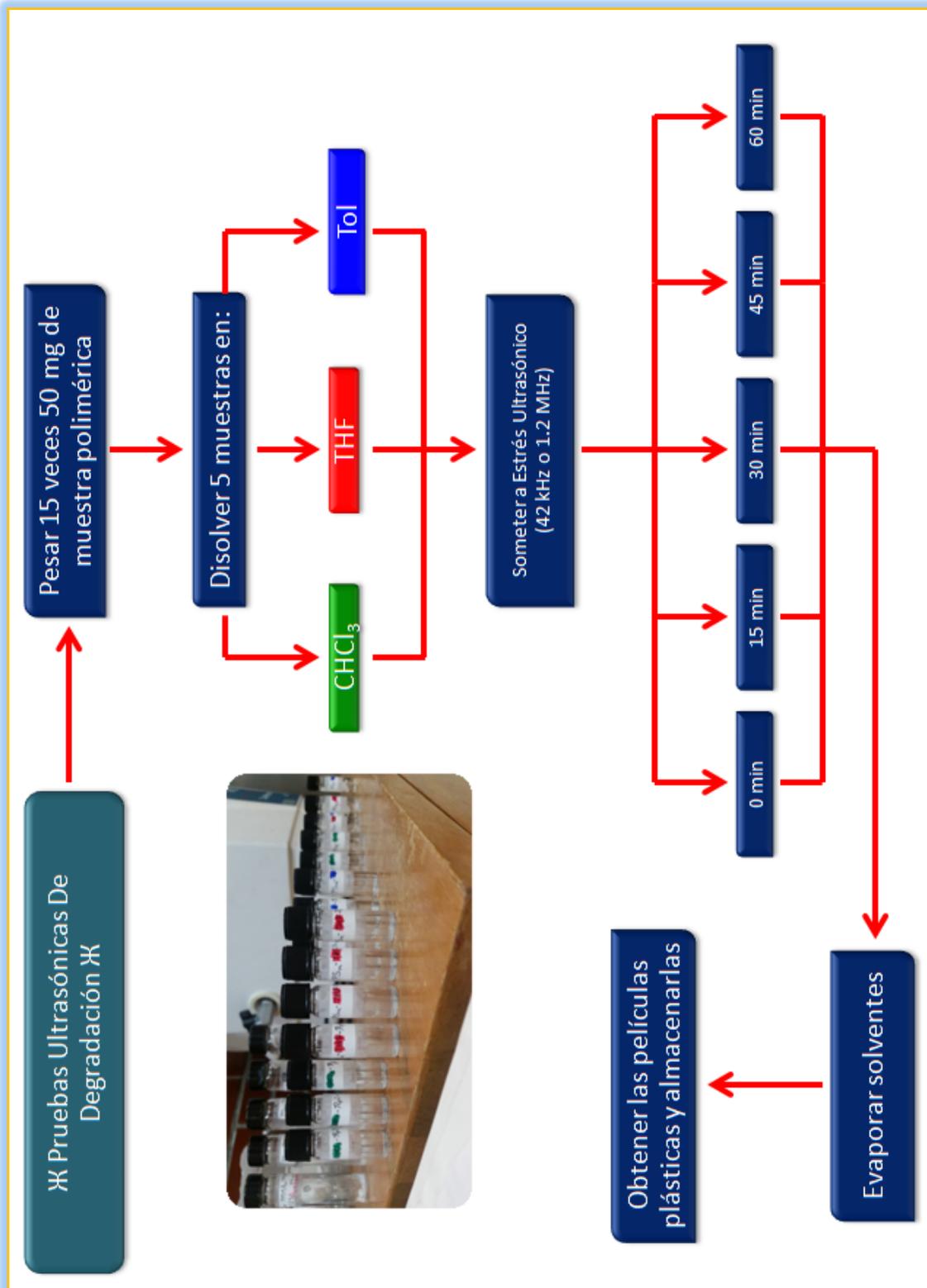


Diagrama 3.4 "Diagrama de Flujo. Pruebas Ultrasonicas de Degradación".

3. IV. 2.- η Pruebas de Copolimerización η

- 1.- Tome 3 frascos viales de 10 mL y etiquételos conforme a los nombres de los dos o más tipos de polímeros que desee emplear, por ejemplo *Poliestireno (X)* y *Polimetilmetacrilato (Y)*. (Tome en cuenta que todos los polímeros empleados deberán haber sido previamente seleccionados y purificados de conformidad con los procedimientos I y II del presente apartado).
- 2.- En un frasco pese 25 mg del polímero *X* y 75 mg del polímero *Y*. En un segundo frasco pese 50 mg del polímero *X* y 50 mg del polímero *Y*. En un tercer frasco peso ahora 75 mg del polímero *X* y 25 mg del polímero *Y*.
- 3.- Disuelva los sistemas con 5 mL de *Cloroformo*, tápelos y de ser necesario, permita el hinchamiento y disolución de los polímeros durante 12 horas.
- 4.- Someta cada uno de las mezclas presentes en los frascos a una intensidad de *Estrés Ultrasónico* de 1.2 MHz durante 1 hora y media.
- 5.- Concluido el período de sonicación, destape los frascos, colóquelos en la campana de extracción y deje evaporar el solvente.
- 6.- Al finalizar la evaporación, obtendrá una película plástica, retírela del frasco y guárdela en una bolsa de plástico. Anote sus observaciones.

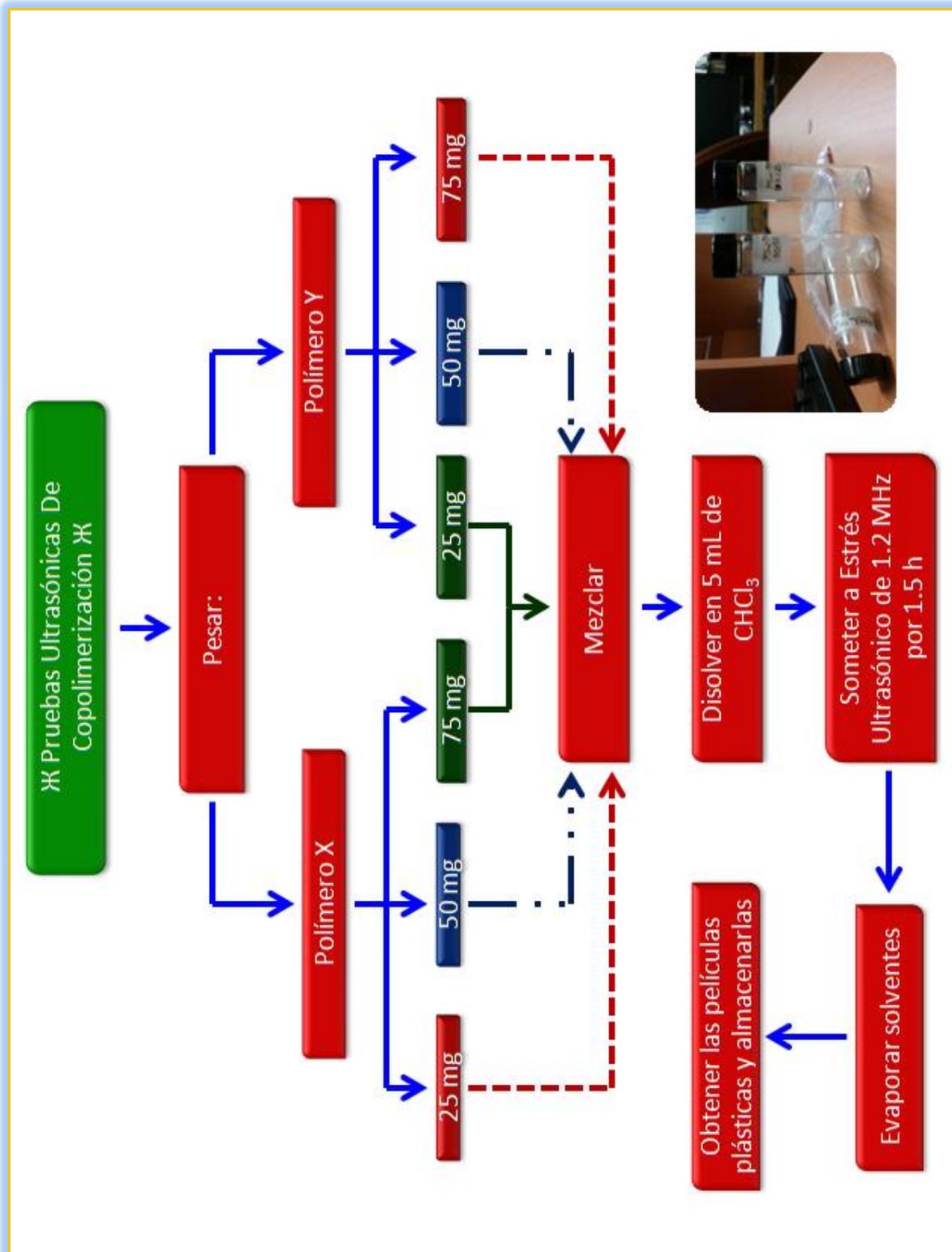


Diagrama 3.5 "Diagrama de Flujo. Pruebas Ultrasonicas de Copolimerización".

3. IV. 3.- χ Pruebas de Tinción o Formación de Compósitos χ

- 1.- Pese a partes iguales y por triplicado, dos muestras de distinta naturaleza polimérica dentro de tres frascos viales de 10 mL.
- 2.- Adicione después, 1 mg de *Rojo Disperso* a un frasco, a otro 1 mg de *Anaranjado de Metilo* y al restante 1 mg de *Naranja II*.
- 3.- Con ayuda de una probeta, mida 5 mL de *Cloroformo* y agréguelos a cada frasco para disolver los componentes, finalmente tápelos. Deje que los polímeros se distribuyan homogéneamente junto con el colorante. Si la disolución no es inmediata, permita que ésta se realice por al menos durante 12 horas.
- 4.-Acondicione el equipo ultrasónico de 1.2 MHz y someta cada sistema a 90 minutos de irradiación.
- 5.- Terminado el tiempo, transfiera las mezclas sonicadas adentro de cajas de petri. Ponga éstas últimas dentro de la campana de extracción y permita la libre evaporación del solvente.
- 6.- Después de la evaporación total, retire las placas poliméricas formadas y guárdelas en bolsas plásticas.

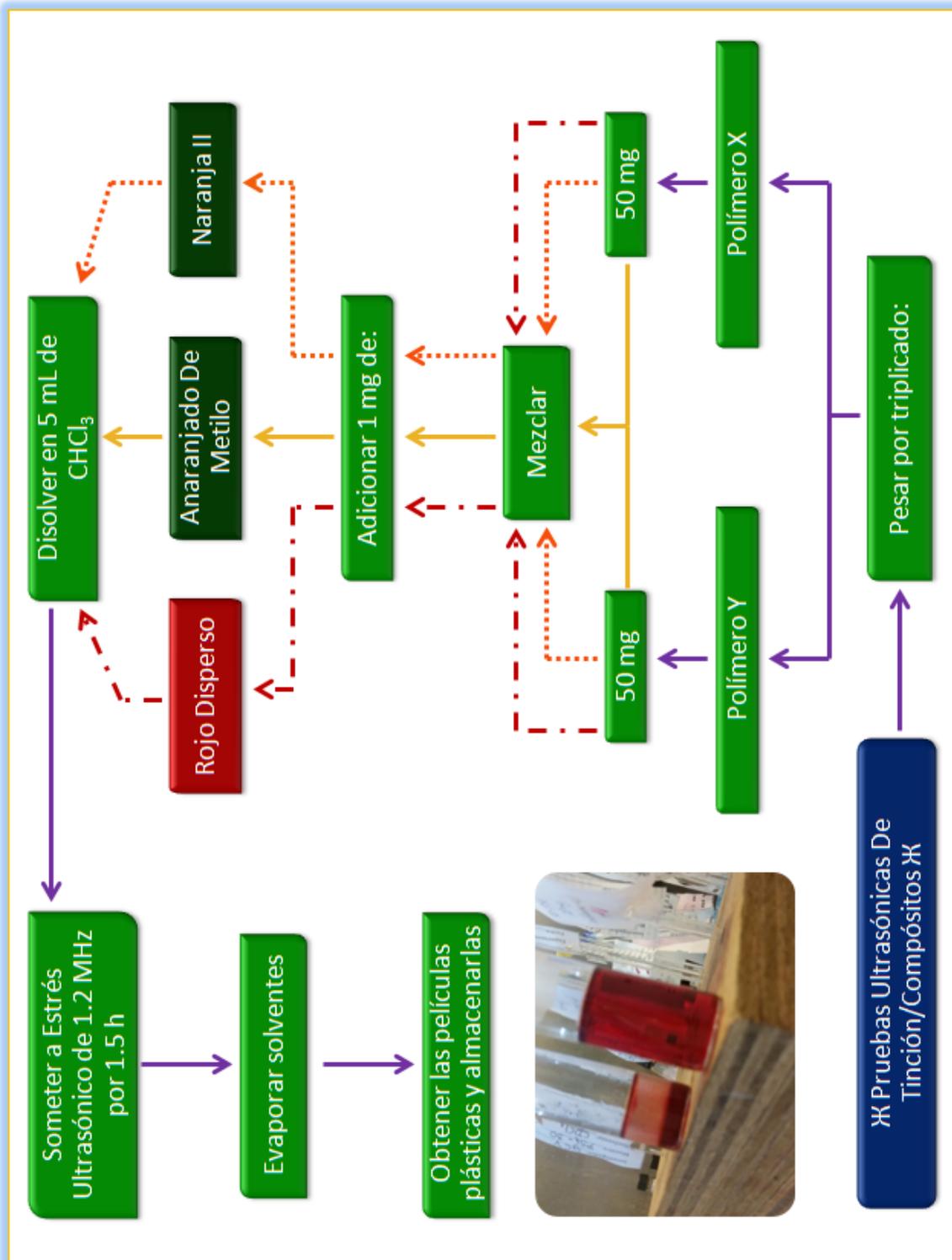


Diagrama 3.6 "Diagrama de Flujo. Pruebas de Tinción y/o Formación de Compósitos".

3. V.- Pruebas de Caracterización

3.V.1.- η Cromatografía Por Exclusión De Tamaño De Alta Resolución η

- 1.- De cada una de las muestras obtenidas en el procedimiento IV y que resguardó en bolsas, pese 15 mg y deposítelos en un frasco vial de 10 mL.
- 2.- Disuelva cada muestra con 5 mL de *Tetrahidrofurano* grado *HPLC*, y permita la disolución durante 12 horas.
- 3.- Luego, con ayuda de una jeringa, tome 2 mL de cada sistema realizados, y mediante el uso de un filtro de 0.45 μm de poro, transfíeralo a un vial de para cromatografía.
- 4.- Acondicione el cromatógrafo y realice el análisis pertinente para obtener los respectivos cromatogramas que le permitirán obtener la distribución de los pesos moleculares del polímero en cuestión.
- 5.- Obtenidos los resultados, analice y concluya.

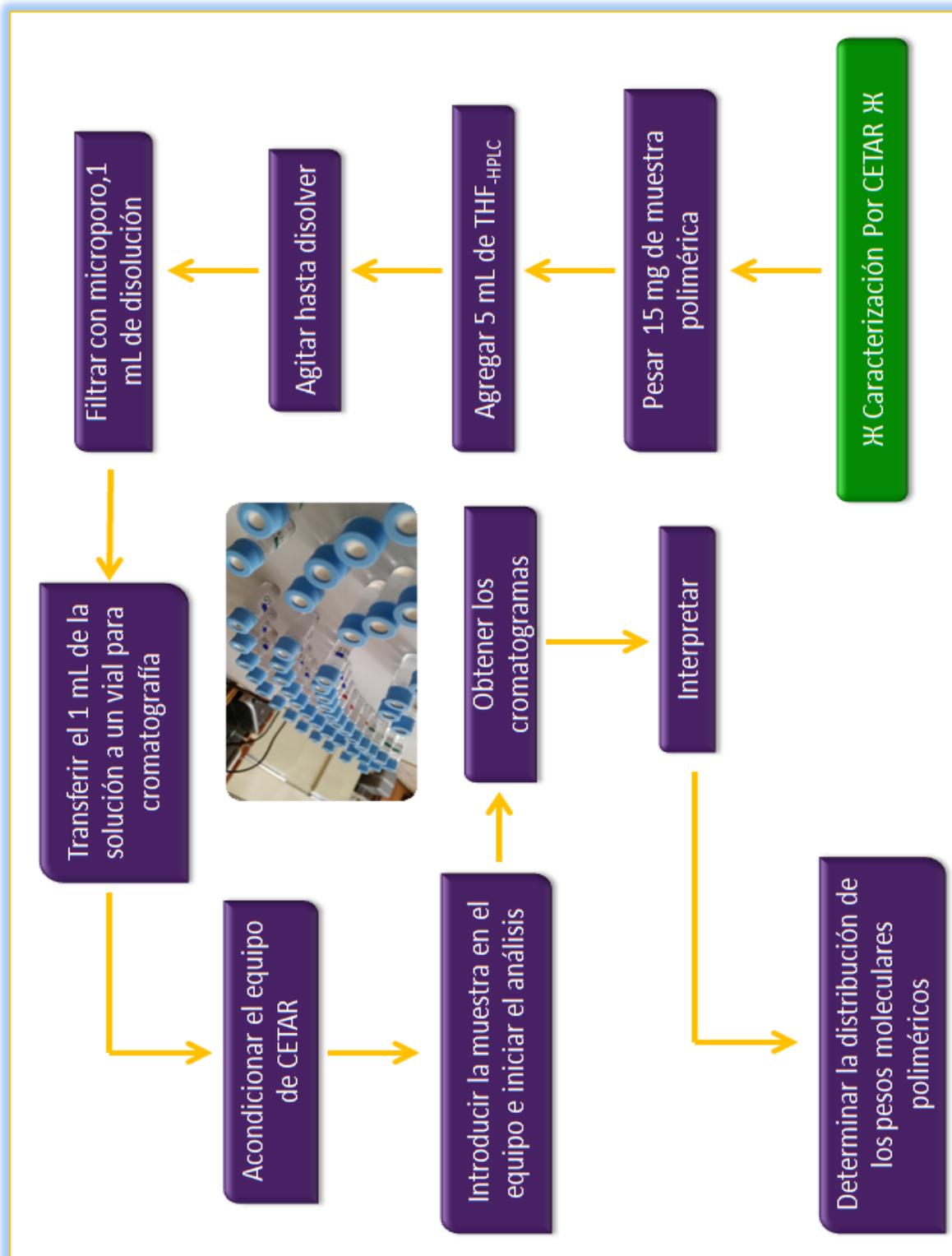


Diagrama 3.7 "Diagrama de Flujo. Caracterización por Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución".

3. V. 2.- η *Resonancia Magnética Nuclear* η

- 1.- Seleccione la muestra polimérica y pese entre 30 y 60 mg de ésta para colocarlos inmediatamente dentro de un tubo de *Resonancia Magnética Nuclear*.
- 2.- Adicione dentro del tubo, aproximadamente 1 mL de un solvente deuterado adecuado para la muestra (generalmente *Cloroformo-CDCl₃*) y agítela suavemente para favorecer la disolución. Si ésta no se llevase a cabo rápidamente, caliente ligeramente el tubo y continúe con la agitación.
- 3.- Una vez que haya disuelto la mezcla, introduzca dentro del espectrómetro de **RMN** la muestra y lleve a cabo los pasos de acondicionamiento pertinentes para un experimento de protón (¹H) o carbono (¹³C). Acto seguido, inicie con el análisis magnético de la muestra y espere hasta que éste termine.
- 4.- En cuanto haya terminado tal análisis, procese el espectro FID y transfórmelo a un espectro de desplazamiento químico/intensidad.
- 5.- Analice los desplazamientos químicos y la multiplicidad de las señales para argüir una estructura posible de la especie química de análisis.
- 6.- Anote sus observaciones y concluya.

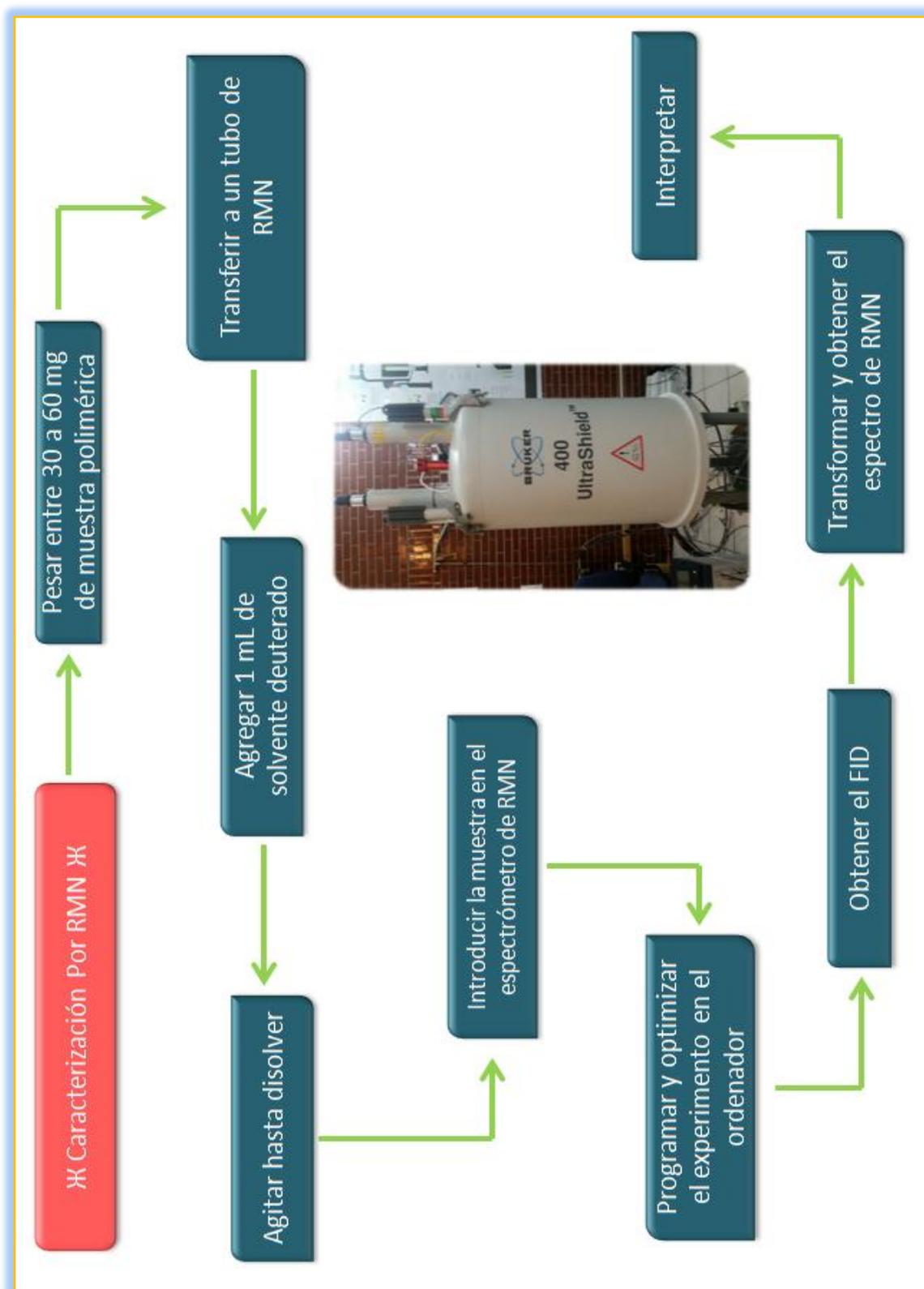


Diagrama 3.8 "Diagrama de Flujo para la Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear".

3.V.3.- η *Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido η*

- 1.- Seleccione la muestra polimérica de interés, pese aproximadamente 100 mg de ella y colóquela dentro de un frasco vial de 10 mL.
- 2.- Programe el equipo de análisis térmico para los análisis **TGA Y DSC** y ponga 10 mg de muestra sobre la balanza del dispositivo.
- 3.- Inicie el análisis térmico y espere hasta que éste termine.
- 4.- Repita los pasos del 1 al 4 para todos los copolímeros o compósitos formados y asimismo para las muestras homopoliméricas.
- 5.- Acto seguido, cuando los gráficos estén listos, analícelos, compárelos y observe el comportamiento del material polimérico para que pueda emitir sus conclusiones.

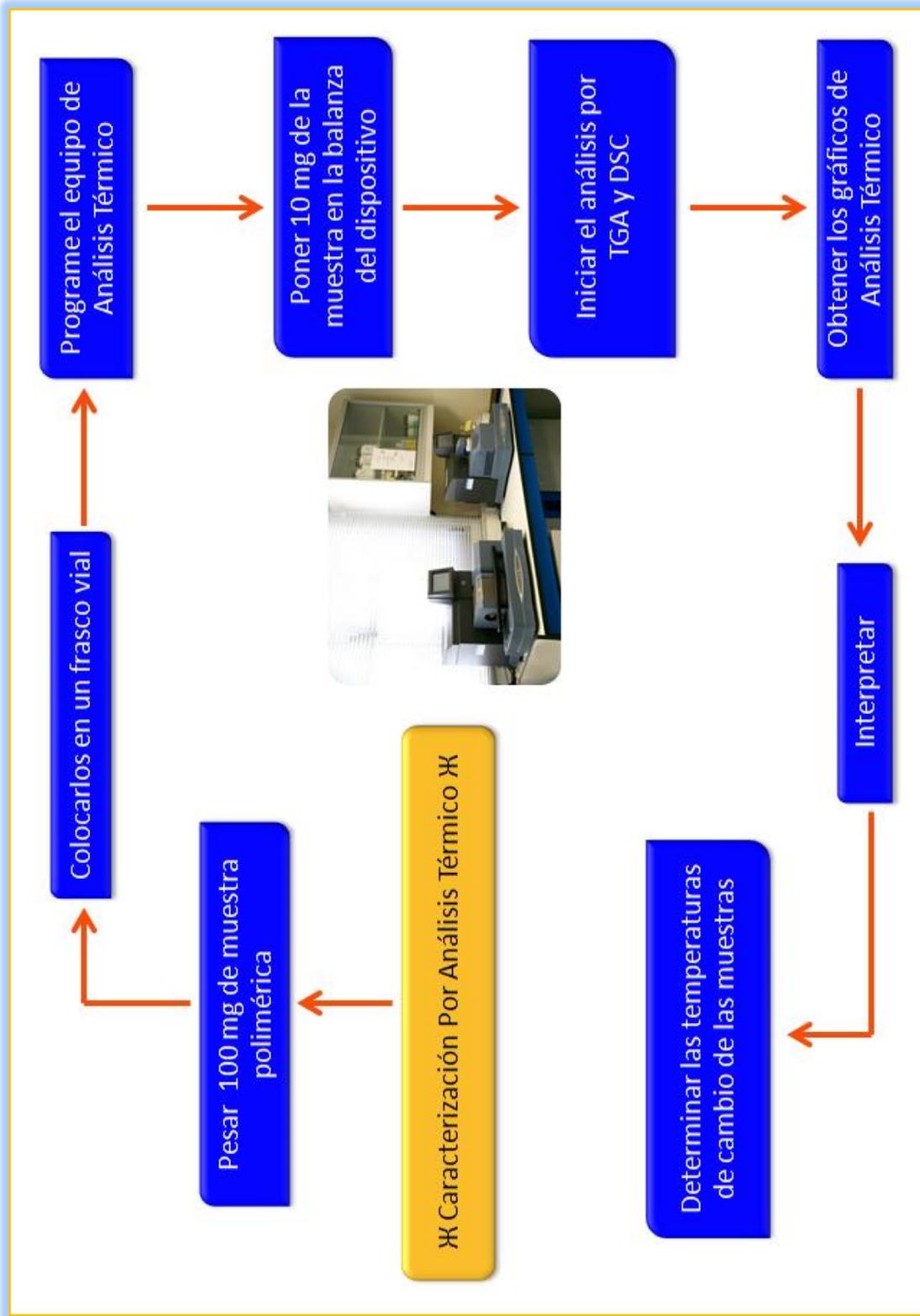


Ilustración 3.9 "Diagrama de Flujo para la Caracterización por Análisis Térmico".

CAPÍTULO 4

*ℵ RESULTADOS Y
ANÁLISIS ℵ*

Capítulo 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Ж DISCUSIÓN Ж

A continuación, el lector tendrá la oportunidad de conocer y observar todos los resultados derivados de esta investigación, comenzando primeramente por las tablas que condensan el peso de las muestras, las concentraciones, los tiempos o cualquier otra variable de intervalo que hubiera sido medida. Asimismo, se presentarán los gráficos que tengan relación con una función de variables para el fin concreto, de representar y hacer más explícito el comportamiento de las mismas. Posterior a los resultados, encontrará inmediatamente la sección de *Análisis de Resultados* correspondiente, donde se muestran imágenes alusivas a los procedimientos llevados a cabo en la parte experimental y que ejemplificarán de manera más detallada la forma de los procesos.

4.1.0.- ϖ *Resultados-Selección y Purificación de Residuos Poliméricos* ϖ

- **Tabla 4.1 "Selección de las Muestras Poliméricas. Peso Post-Purificación".**

Origen de la Muestra	Polímero/Etiqueta	Peso Recolectado (g)	Peso Post-Purificación (g)
Vasos Desechables	Poliestireno/ PS_V	5	≈ 5
Piezas de Embalaje	Poliestireno/ PS_E	30	≈ 25
Reactivo de Desecho	Poliestireno/ PS_R	500	≈ 500
Protección de Lámparas	Polimetilmetacrilato/ $PMMA_L$	100	≈ 97

4.1.1- ϕ Análisis de Resultados- Selección y Purificación de Residuos Poliméricos ϕ

Para comenzar con el análisis de los resultados obtenidos durante esta

investigación, se describirá la Tabla 4.1, que corresponde a los pesos recolectados



Ilustración 4.1 "Residuos de Poliestireno y Polimetilmetacrilato".

de las muestras de desecho de *Poliestireno (PS)*. Mediante su acopio, los residuos se clasificaron en 3 matrices, provenientes de residuos de vasos desechables, material de desecho de embalaje y desperdicio de *PS* polimerizado indeseablemente, originario de un reactivo analítico.

Posterior a los procesos de purificación, pudieron ser conseguidos 3 diferentes

precipitados, de aspecto plástico y de color blanco. Conjuntamente, se procedió a

recolectar también residuos de *Polimetilmetacrilato (PMMA)*,

provenientes de protecciones para lámparas, que al ser purificadas dieron lugar a la obtención de un polímero adicional que sirviera para los experimentos de copolimerización subsecuentes. El *PMMA* purificado

mostraba una consistencia resinosa, translúcida y mayormente más rígida que

la del *PS* (Ilustración 4.1). De igual modo, la Tabla 4.1 expone los pesos de precipitado polimérico obtenido después de la purificación, siendo tales cantidades la materia prima inicial. En la Ilustración 4.2 podrá observar 2 de los tipos de *PS*, después de haber sido sometidos al proceso ya antes mencionado.



Ilustración 4.2 "Muestras de Poliestireno Purificadas". De izquierda a derecha: PS de vasos y de embalaje.

4.2.0.- ω Resultados-Pruebas Viscosimétricas Preliminares ω

- Tabla 4.2 "*Elaboración de Soluciones para las Pruebas Viscosimétricas*".

Poliestireno de Vasos Desechables = PS _v		
Número de Sistema	Masa PS _v (mg)	Concentración Final _{10 mL THF} (% m/v)
1	10.50	0.105
2	20.77	0.208
3	30.17	0.302
4	40.16	0.402
5	51.39	0.514

- Tabla 4.3 "*Tiempos de Flujo Viscosimétrico del Solvente Tetrahydrofurano (THF)*".

No. Prueba	Tiempo de Flujo THF (s)
1	116.388
2	115.967
3	115.572
4	116.494
5	116.133
6	116.354
7	116.307
8	116.420
9	116.502
10	116.276
Promedio	116.241
Desviación Estándar	0.286

- Tabla 4.4 "Tiempos de Flujo Viscosimétrico para una Solución al 0.1 % de PS_V".

Tiempo Solución 0.1% (s)	Viscosidad Relativa η_{rel}	Viscosidad Específica η_{sp}	Viscosidad Reducida η_{red}	Viscosidad Inherente η_{inh}
124.916	1.073	0.073	0.698	0.673
125.275	1.080	0.080	0.764	0.735
126.494	1.095	0.095	0.900	0.860
126.199	1.083	0.083	0.793	0.762
125.954	1.085	0.085	0.805	0.773
126.461	1.087	0.087	0.827	0.793
125.500	1.079	0.079	0.753	0.725
125.448	1.078	0.078	0.739	0.711
125.102	1.074	0.074	0.703	0.678
126.355	1.087	0.087	0.826	0.792
Promedio= 125.770	1.082	0.082	0.781	0.750
Desviación Estándar= 0.592	0.006	0.006	0.062	0.057

- Tabla 4.5 "Tiempos de Flujo Viscosimétrico para una Solución al 0.2 % de PS_V".

Tiempo Solución 0.2 % (s)	Viscosidad Relativa η_{rel}	Viscosidad Específica η_{sp}	Viscosidad Reducida η_{red}	Viscosidad Inherente η_{inh}
137.301	1.180	0.180	0.865	0.796
136.665	1.178	0.178	0.859	0.791
136.516	1.181	0.181	0.873	0.802
136.850	1.175	0.175	0.841	0.775
135.283	1.165	0.165	0.794	0.735
135.454	1.164	0.164	0.790	0.732
137.983	1.186	0.186	0.897	0.823
135.585	1.165	0.165	0.793	0.734
136.466	1.171	0.171	0.825	0.762
138.246	1.189	0.189	0.910	0.833
Promedio= 136.635	1.175	0.175	0.845	0.778
Desviación Estándar= 0.101	0.009	0.009	0.043	0.037

- Tabla 4.6 "Tiempos de Flujo Viscosimétrico para una Solución al 0.3 % de PS_V".

Tiempo Solución 0.3 % (s)	Viscosidad Relativa η_{rel}	Viscosidad Específica η_{sp}	Viscosidad Reducida η_{red}	Viscosidad Inherente η_{inh}
147.989	1.272	0.272	0.900	0.796
146.745	1.265	0.265	0.880	0.780
144.403	1.249	0.249	0.827	0.738
145.711	1.251	0.251	0.831	0.742
148.916	1.282	0.282	0.936	0.824
148.197	1.274	0.274	0.907	0.802
148.821	1.280	0.280	0.927	0.817
145.562	1.250	0.250	0.830	0.740
145.900	1.252	0.252	0.836	0.746
146.019	1.256	0.256	0.848	0.755
Promedio= 146.826	1.263	0.263	0.872	0.774
Desviación Estándar= 0.156	0.013	0.013	0.042	0.034

- Tabla 4.7 "Tiempos de Flujo Viscosimétrico para una Solución al 0.4 % de PS_V".

Tiempo Solución 0.4 % (s)	Viscosidad Relativa η_{rel}	Viscosidad Específica η_{sp}	Viscosidad Reducida η_{red}	Viscosidad Inherente η_{inh}
155.959	1.340	0.340	0.847	0.729
154.483	1.332	0.332	0.827	0.714
158.055	1.368	0.368	0.915	0.780
156.430	1.343	0.343	0.854	0.734
157.733	1.358	0.358	0.892	0.762
156.840	1.348	0.348	0.866	0.743
154.512	1.328	0.328	0.818	0.707
154.137	1.324	0.324	0.807	0.699
158.949	1.364	0.364	0.907	0.774
154.667	1.330	0.330	0.822	0.710
Promedio= 156.177	1.344	0.344	0.855	0.735
Desviación Estándar= 0.171	0.015	0.015	0.039	0.029

4.2.1.- ϕ Análisis de Resultados- Pruebas Viscosimétricas Preliminares ϕ

Luego de llevarse a cabo los procesos de purificación, los polímeros derivados de **PS** se almacenaron y se decidió realizar únicamente pruebas viscosimétricas con éstos (puesto que es el polímero de mayor interés de esta tesis), para estimar el peso molecular aproximado de sus matrices y así conocer si se presentarían inicialmente, diferencias entre ellos.



Ilustración 4.3 "Residuos de Poliestireno Reactivo, de Vasos y Piezas de Embalaje".

Para tal fin, se realizaron disoluciones con cada muestra, definiéndolas como **PS_V**, **PS_E** y **PS_R** (Ilustración 4.3 y Tabla 4.1), de concentraciones equivalentes a 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 %; empleando *Tetrahidrofurano* (**THF**) como solvente. Los análisis por viscosimetría se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 30 (± 1) °C, de conformidad con las condiciones establecidas en la Tabla 1.0 de la sección de anexos, donde se reporta que las constantes **K** y α de *Mark-Houwink-Sakurada* (**MHS**) para un sistema bajo las circunstancias descritas, presentan los valores de $1.28 \cdot 10^{-4}$ dL/g y $7.12 \cdot 10^{-1}$, respectivamente (*American Polymer Standards Corporation*, 2017).



Ilustración 4.4 "Soluciones de Poliestireno PS_v para las Pruebas Viscosimétricas"

La Tabla 4.2, presenta las concentraciones de las soluciones para la matriz *PS_v* (*Poliestireno de Vasos Desechables*), que fueron utilizadas para el análisis viscosimétrico. Con cada una de las soluciones poliméricas (Ilustración 4.4), se realizaron 10 ensayos del tiempo de flujo entre las marcas del viscosímetro. Los tiempos obtenidos para la solución de *PS_v* de concentración al 0.1%, así como los resultados para los diferentes tipos de viscosidad (η_{rel} , η_{sp} , η_{red} , η_{inh}), que eran necesarios para el cálculo de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, se encuentran en la Tabla 4.4. Allí se observa claramente que los tiempos de flujo para esta solución oscilaron entre los 124 a 126 s. Por otro lado, en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7, se muestran también los tiempos de flujo para las soluciones de *PS_v*, pero esta vez a concentraciones mayores, siendo posible notar que dichos tiempos, tienen un aumento aproximado de 10 s conforme aumenta la concentración, debido a que, conforme aumenta la cantidad de cadenas poliméricas en la solución, el movimiento molecular se vuelve lento y poco fluido.

Los valores para las viscosidades reportadas en las tablas mencionadas líneas arriba, fueron obtenidos mediante las ecuaciones correspondientes que se hubieron mencionado en el capítulo 1, y que con motivo de hacer más explicativo el cálculo viscosimétrico, se desarrollarán a continuación, echando mano de sólo un ejemplo. No obstante, es necesario reiterar que el procedimiento que se describirá debió hacerse con cada tiempo de flujo.

Así pues, si de la Tabla 4.5, se elige el valor de tiempo de flujo promedio de la solución al 0.2%, es posible notar que equivale a 137.301 s y por otra parte, si de la Tabla 4.3 se escoge igualmente el valor de tiempo de flujo promedio correspondiente al solvente *Tetrahidrofurano (THF)*, igual a los 116.388 s, la expresión matemática que permite el cálculo de la viscosidad relativa η_{rel} para este par de datos, resulta:

$$\eta_{rel} = \frac{\text{Tiempo De Flujo De La Solución}}{\text{Tienpo De Flujo Del Solvente}} = \frac{t_{PS-THF}}{t_{THF}} = \frac{\eta_{PS-THF}}{\eta_{THF}}$$

Ecuación 4.1

Sustituyendo valores:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{PS-THF}}{\eta_{THF}} = \frac{136.635 \text{ s}}{116.241 \text{ s}} = 1.1754 \cong 1.175$$

Al obtener este último resultado, se procede a calcular la viscosidad específica, la cual es computada de la siguiente manera:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{PS-THF} - \eta_{THF}}{\eta_{THF}} = \eta_{rel} - 1 = 1.175 - 1 = 0.175$$

Ecuación 4.2

Con los resultados de η_{rel} y η_{sp} , deben realizarse 2 cálculos más de viscosidad. El valor obtenido de viscosidad relativa sirve para estimar datos de viscosidad inherente η_{inh} , mientras que la viscosidad específica se emplea para aproximarse a la viscosidad reducida η_{red} . Las ecuaciones que muestran el cálculo de lo recién descrito son:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln [\eta_{rel}]}{C_0} \qquad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_0}$$

Ecuaciones 4.3 y 4.4

Sustituyendo datos:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln [1.175]}{0.208} \qquad \eta_{red} = \frac{0.175}{0.208}$$
$$\eta_{inh} = \frac{\ln [1.175]}{0.208} = 0.775 \qquad \eta_{red} = \frac{0.175}{0.208} = 0.841$$

Es con estos últimos valores, que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ puede ser calculada, ya que al graficar todos los valores de tiempo de flujo, de cada par solvente-solución, es posible obtener la curva de regresión lineal, que siendo extrapolada a la concentración C_0 tenderá a 0, lo que permitirá dilucidarla.

Matemáticamente:

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \frac{\ln [\eta_{rel}]}{C_0} = [\eta] = \lim_{C_0 \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C_0}$$

Ecuación 4.5

Resumiendo, la extrapolación de las funciones lineales que más se ajusten a los puntos, propicia la obtención de curvas de regresión como las mostradas en los Gráficos 4.1 y 4.2, en donde el intercepto en el eje de las ordenadas, equivale al valor de $[\eta]$, coadyuvando así a la resolución de la ecuación de **MHS**, que permite la deducción aproximada del *Peso Molecular Promedio Viscoso* \bar{M}_V , y por ende la posibilidad de inferir el orden de pesos moleculares del polímero. Así, en cuanto se han obtenido todos los valores de viscosidad es imperativo proceder al análisis de regresión lineal.

En el caso de los resultados viscosimétricos reportados, al analizar las ecuaciones de regresión lineal del Gráfico 4.1, note como la ordenada al origen se encuentra entre los valores 0.7451 y 0.7538. Al promediar ambos resultados resulta el valor de 0.7494 que corresponde a $[\eta]$. De acuerdo a la ecuación de **MHS**, el \bar{M}_V puede obtenerse mediante el siguiente despeje:

$$[\eta] = K(\bar{M}_V)^\alpha$$

∴

$$\frac{[\eta]}{K} = (\bar{M}_V)^\alpha$$

$$\bar{M}_V = \left[\frac{[\eta]}{K} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

Ecuación 4.6

Reemplazando valores:

$$\bar{M}_V = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]}{K}} = {}^{0.712} \sqrt{\frac{0.7494}{0.000128}} \cong 195,631.06 \text{ Da}$$

Un cómputo análogo, aplicado con las ordenadas al origen de las ecuaciones del Gráfico 4.2, resulta:

$$\bar{M}_V = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]}{K}} = {}^{0.712} \sqrt{\frac{5.8220}{0.000128}} \cong 3,482,860.65 \text{ Da}$$

Los resultados anteriores permitieron concluir que el peso molecular de las matrices de **PS** proveniente de vasos y piezas de embalaje, tenía un peso próximo a los 200,000 Da y en contraste, aquél cuyo origen era del reactivo analítico de desecho, presentaba un peso molecular cercano a los 3 millones y medio. Luego entonces, se obtuvieron 2 tipos de **PS** de diferentes pesos moleculares, que fueron designados como *Poliestireno de Bajo Peso Molecular (PS_{BPM})* y *Poliestireno de Alto Peso Molecular (PS_{APM})*. Con tales resultados pudo ser predicho que el \bar{M}_n debería encontrarse por debajo del valor de \bar{M}_V y a la vez, el \bar{M}_w tendría que ser mayor que \bar{M}_V , lo cual es confirmado en los análisis por **CETAR**, que se analizarán más adelante.

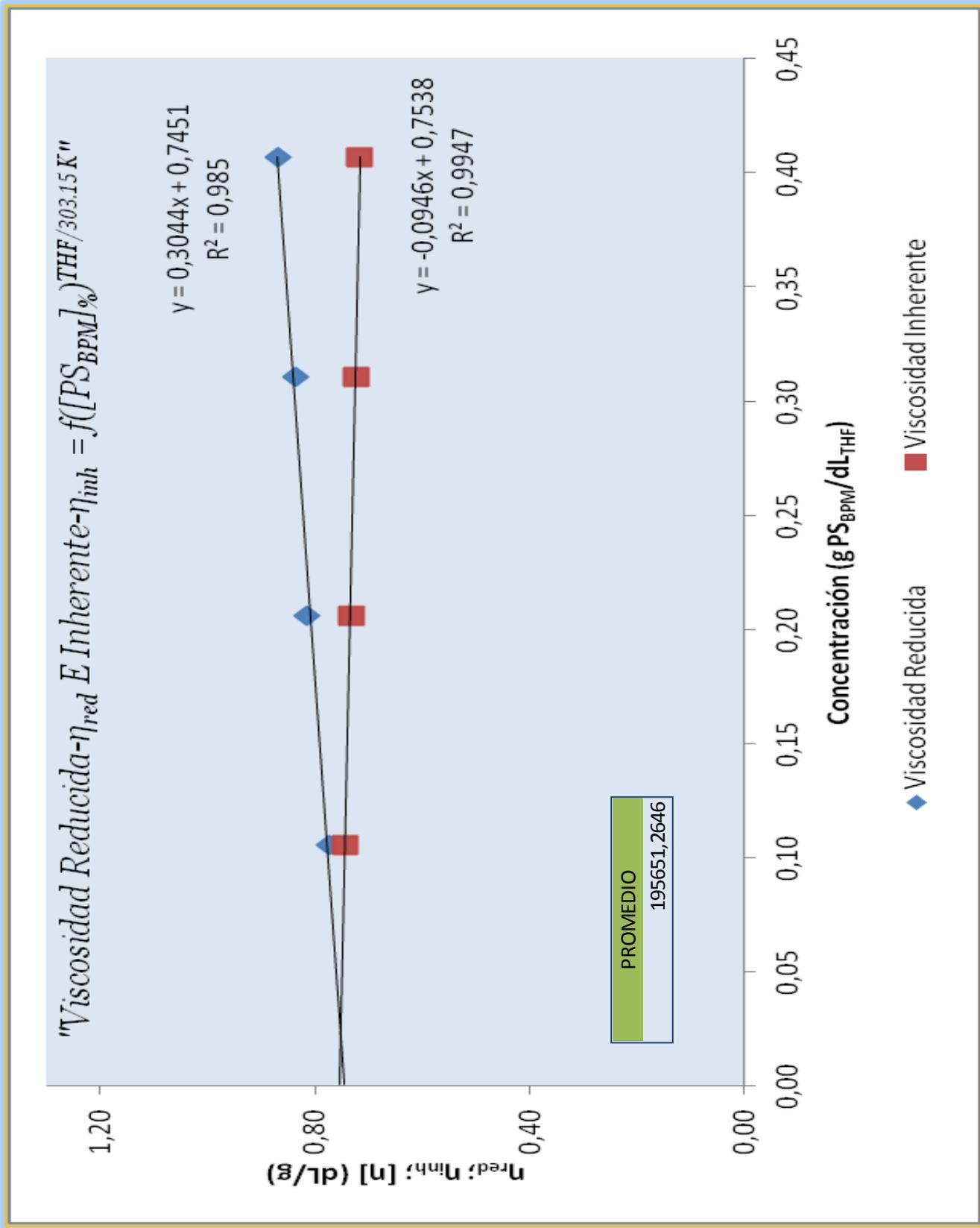


Gráfico 4.1 "Viscosidad Reducida e Inherente en Función de la Concentración de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}".

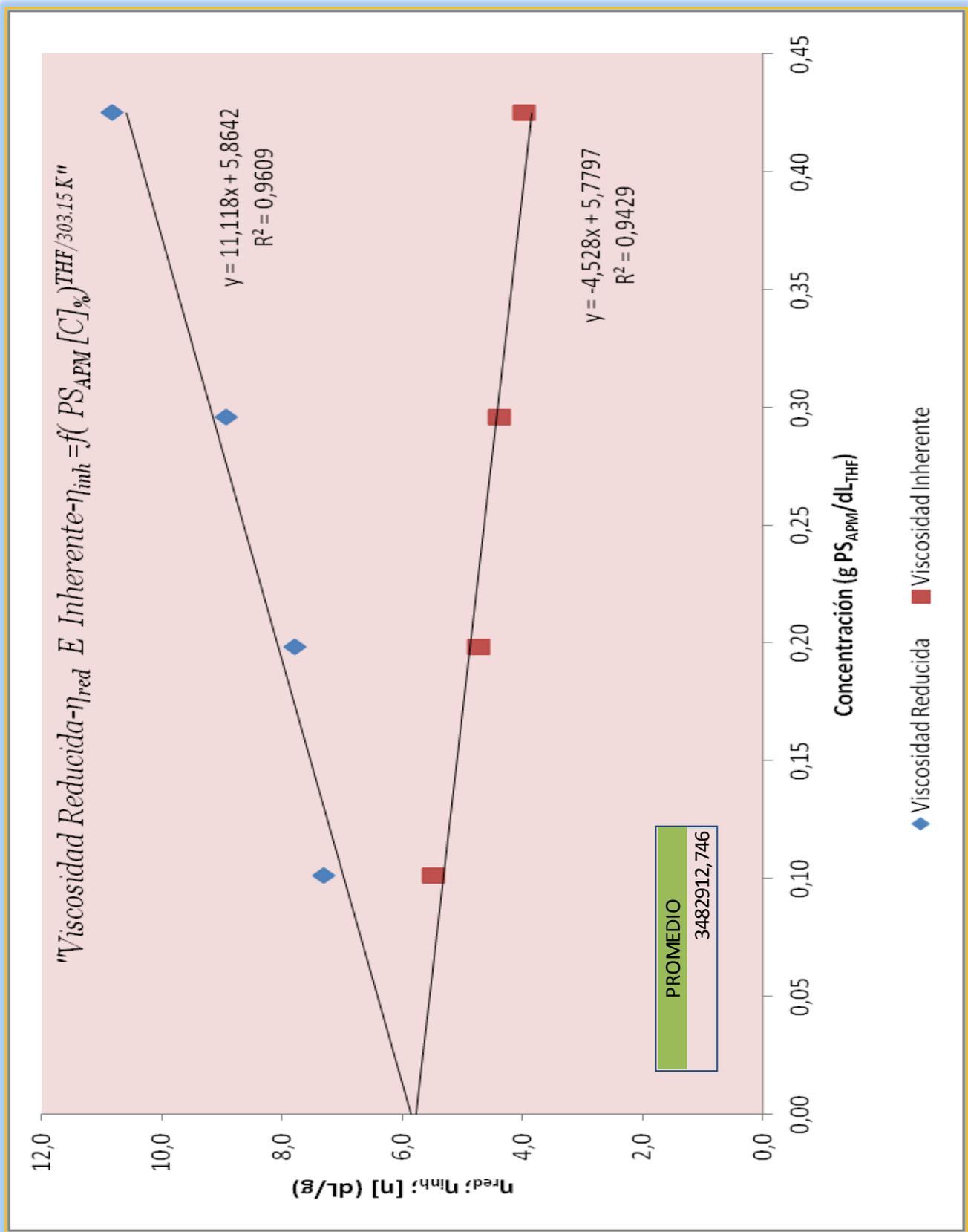


Gráfico 4.2 "Viscosidad Reducida e Inherente en Función de la Concentración de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}".

4.3.0.- ω Resultados- Pruebas Ultrasonicas de Degradación ω

- Tabla 4.8 "Sistemas de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} Sometidos a 42 kHz/1.2 MHz de Estrés Ultrasonico".

Solvente	Sistema	PS_{BPM} (mg)	Concentración (%p/v)	Tiempo de Sonicación a 42 kHz/1.2 MHz (min)
Cloroformo	$PS_{BPM}-CHCl_3-0-S_x$	51.06	2.55	0
	$PS_{BPM}-CHCl_3-1-S_x$	51.98	2.60	15
	$PS_{BPM}-CHCl_3-2-S_x$	52.38	2.61	30
	$PS_{BPM}-CHCl_3-3-S_x$	50.16	2.51	45
	$PS_{BPM}-CHCl_3-4-S_x$	50.11	2.50	60
Tetrahidrofurano	$PS_{BPM}-THF-0''-S_x$	50.16	2.50	0
	$PS_{BPM}-THF-1''-S_x$	49.99	2.50	15
	$PS_{BPM}-THF-2''-S_x$	51.52	2.58	30
	$PS_{BPM}-THF-3''-S_x$	50.25	2.51	45
	$PS_{BPM}-THF-4''-S_x$	50.32	2.51	60
Tolueno	$PS_{BPM}-Tol-0'''-S_x$	50.86	2.54	0
	$PS_{BPM}-Tol-1'''-S_x$	50.48	2.52	15
	$PS_{BPM}-Tol-2'''-S_x$	51.98	2.60	30
	$PS_{BPM}-Tol-3'''-S_x$	51.06	2.55	45
	$PS_{BPM}-Tol-4'''-S_x$	50.83	2.54	60

- Tabla 4.9 "Sistemas de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} Sometidos a 42 kHz/1.2 MHz de Estrés Ultrasonico".

Solvente	Sistema	PS_{APM} (mg)	Concentración (%p/v)	Tiempo de Sonicación a 42 kHz/1.2 MHz (min)
Cloroformo	$PS_{APM}-CHCl_3-0-S_x$	51.06	2.55	0
	$PS_{APM}-CHCl_3-1-S_x$	51.98	2.60	15
	$PS_{APM}-CHCl_3-2-S_x$	52.38	2.61	30
	$PS_{APM}-CHCl_3-3-S_x$	50.16	2.51	45
	$PS_{APM}-CHCl_3-4-S_x$	50.11	2.50	60
Tetrahidrofurano	$PS_{APM}-THF-0''-S_x$	50.16	2.50	0
	$PS_{APM}-THF-1''-S_x$	49.99	2.50	15
	$PS_{APM}-THF-2''-S_x$	51.52	2.58	30
	$PS_{APM}-THF-3''-S_x$	50.25	2.51	45
	$PS_{APM}-THF-4''-S_x$	50.32	2.51	60
Tolueno	$PS_{APM}-Tol-0'''-S_x$	50.86	2.54	0
	$PS_{APM}-Tol-1'''-S_x$	50.48	2.52	15
	$PS_{APM}-Tol-2'''-S_x$	51.98	2.60	30
	$PS_{APM}-Tol-3'''-S_x$	51.06	2.55	45
	$PS_{APM}-Tol-4'''-S_x$	50.83	2.54	60

4.3.1.- ϕ Análisis de Resultados- Pruebas Ultrasónicas de Degradación ϕ

En cuanto se hubo obtenido una aproximación del peso molecular, se iniciaron las pruebas ultrasónicas de degradación, preparando los sistemas, tanto para el PS_{BPM} como para el PS_{APM} e incluso para el $PMMA$ (Ilustración 4.5), que puede analizar en las Tablas 4.8 y 4.9. En ella se muestra el esquema general de la elaboración de los sistemas (donde el subíndice “x” al final del nombre de éstos, representa el número de serie), e incluso, dichas tablas presentan los pesos de polímero disuelto en cada solvente y los tiempos de sonicación (intervalos de 15 min) para ambas frecuencias ultrasónicas, tanto de 42 kHz y de 1.2 MHz.

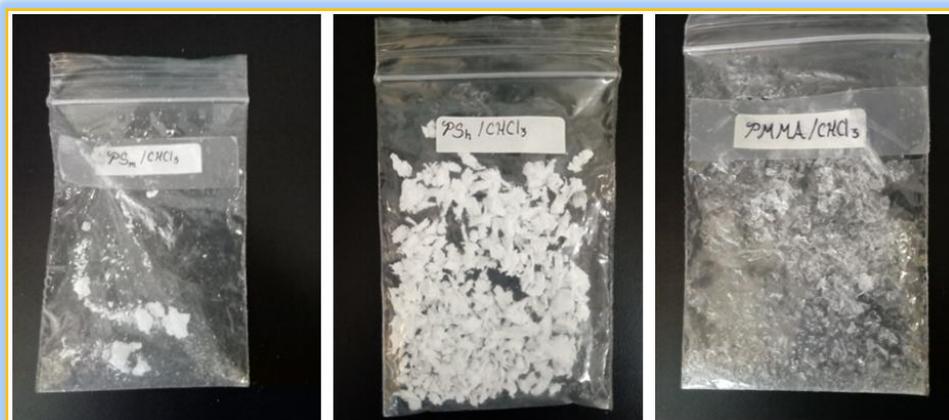


Ilustración 4.5 “Muestras Poliméricas Purificadas”. De izquierda a derecha: PS_{BPM} , PS_{APM} , $PMMA$.

De estas tablas se puede rescatar que la concentración aproximada de todas las soluciones (Ilustración 4.6) fue aproximada al 2.5 % y que fue designada así para mantener una baja concentración que fuera propicia para la correcta formación de las burbujas de cavitación, de acuerdo con los parámetros de concentración descritos por *Smith* (1993, p. 31) y *Caruso et al.* (2009, p. 5768). Los experimentos llevados a cabo a la frecuencia de 42 kHz, se desarrollaron en un baño ultrasónico, de la marca *Cole-Parmer*[™], a una temperatura controlada de 21 °C y realizando en una primera ronda, el análisis de tres puntos por cada polímero en cada solvente, a los 0, 15 y 60 min., mientras que, los sistemas sometidos a una

frecuencia de 1.2 MHz, fueron realizados en un procedimiento semejante, pero con nebulizador ultrasónico de la marca *Yuehua*TM.



Ilustración 4.6 "Sistemas Poliméricos Sometidos a Estrés Ultrasónico de 42 kHz". Series 1 y 3 de PS_{BPM} y PS_{APM} , respectivamente de concentración al 2.5%. Las marcas de color presentes en las etiquetas designan el solvente empleado: Verde (Cloroformo), Rojo (Tetrahidrofurano), Azul (Tolueno).

Durante este proceso, el más representativo del presente trabajo, se pretendía poner a prueba el efecto de las dos intensidades ultrasónicas designadas, para detectar de manera indirecta la generación de rupturas homolíticas que escisionasen las cadenas poliméricas, causando la respectiva degradación en el peso molecular descrita en la teoría. De igual manera, estos experimentos fueron un comparativo para corroborar *ab íntegro*, si la disminución del peso molecular mantendría un comportamiento exponencial inverso que exhibiría un valor límite mínimo de peso molecular, al alcanzar el tiempo máximo de sonicación.

Una vez terminadas las pruebas y habiendo evaporado los solventes, cada una de las series de muestras (que en las Tablas 4.8 y 4.9 se ha denotado como S_x) fue utilizada para preparar analitos destinados para la caracterización por *Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución (CETAR)*, en seguida descritos.

4.4.0.- ϖ Resultados-Pruebas de Caracterización-Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución ϖ

- Tabla 4.10 "Sistemas de *Poliestireno de Bajo Peso Molecular (PS_{BPM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 1 a 42 kHz*".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{BPM} -Blanco-P ₀	0	103,675	256,741	527,577	183,475	2.476
PS _{BPM} -CHCl ₃ -1-S ₁	15	107,012	232,676	455,565	162,143	2.174
PS _{BPM} -CHCl ₃ -4-S ₁	60	105,825	224,405	425,626	159,859	2.121
PS _{BPM} -THF-1'-S ₁	15	106,661	231,462	449,298	162,809	2.170
PS _{BPM} -THF-4'-S ₁	60	106,344	227,820	434,820	162,686	2.142
PS _{BPM} -Tol-1''-S ₁	15	104,100	213,652	390,953	159,646	2.052
PS _{BPM} -Tol-4''-S ₁	60	104,404	214,473	393,240	159,195	2.054

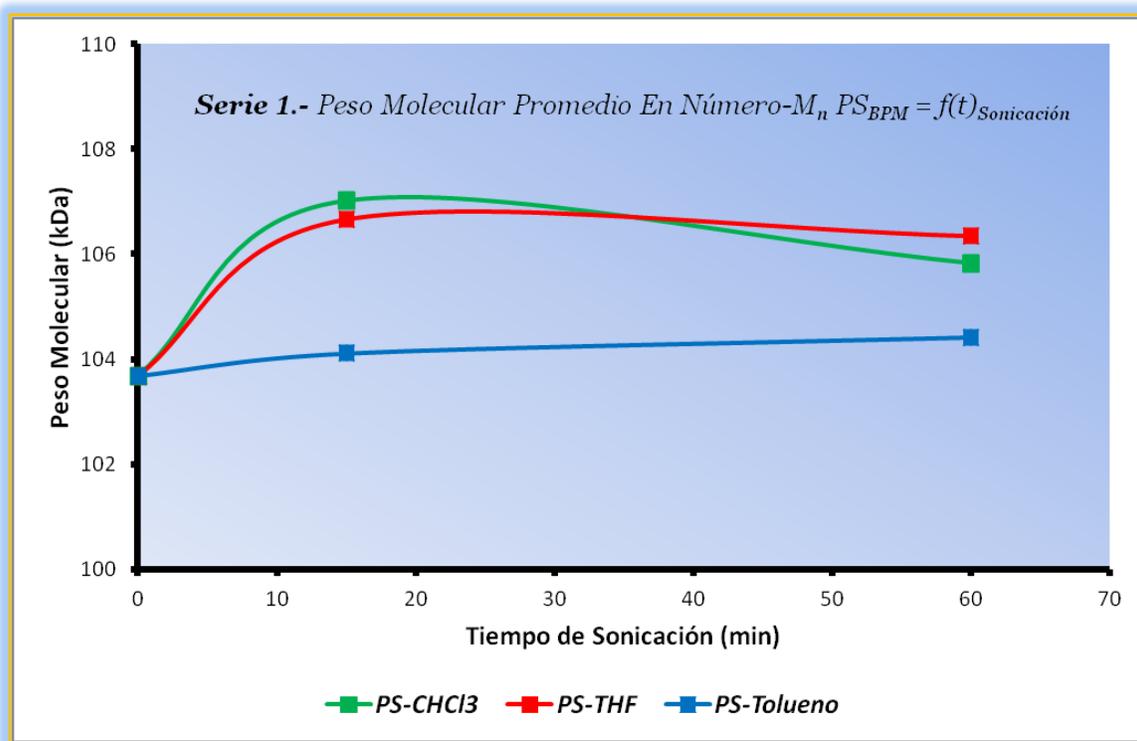


Gráfico 4.3 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del *Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}* en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 1 a 42 kHz*".

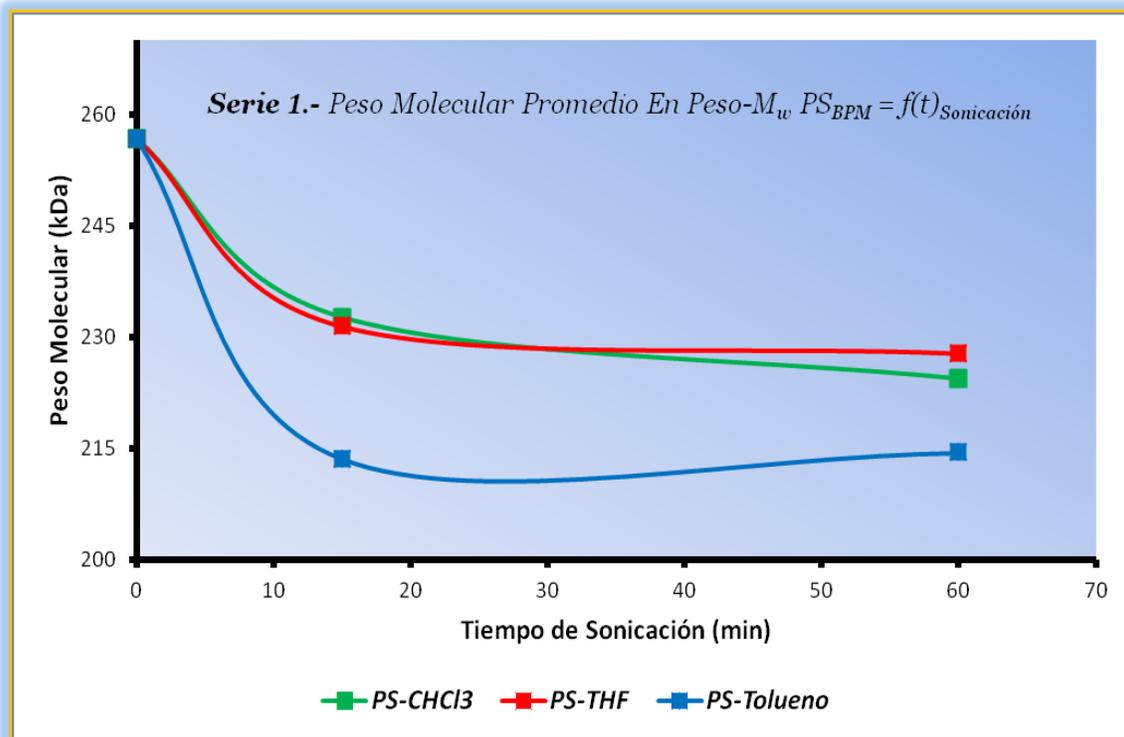


Gráfico 4.4 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del *Poliestireno de Bajo Peso Molecular* PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 1 a 42 kHz".

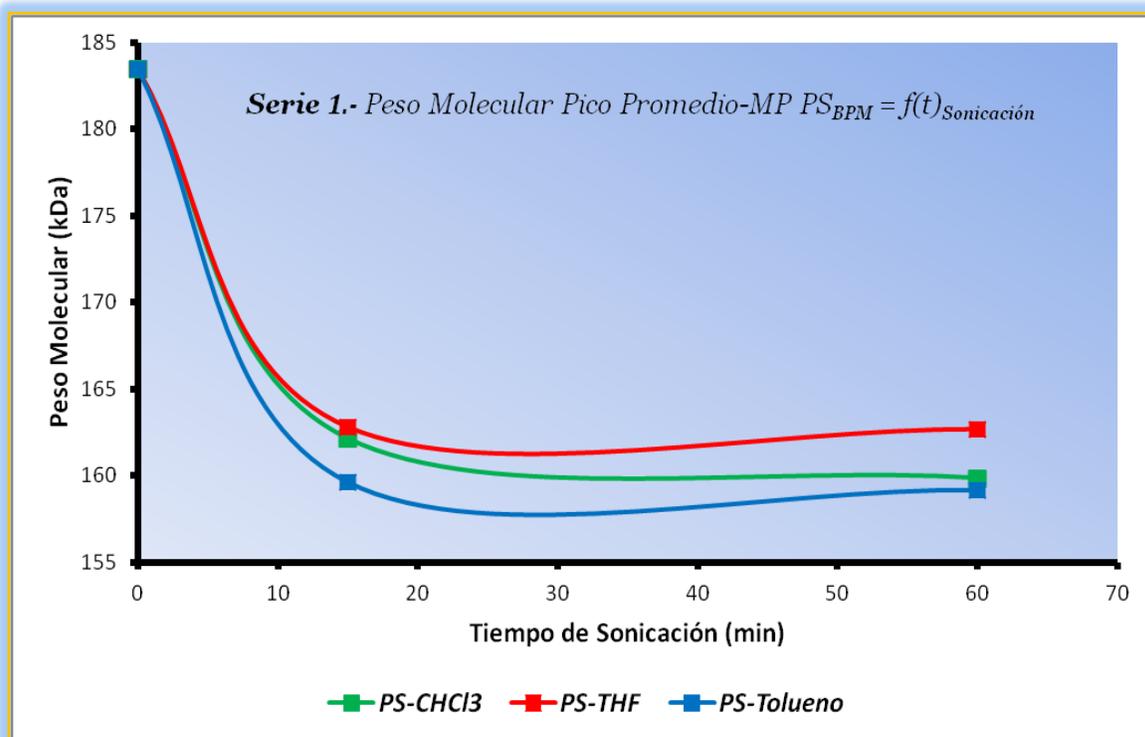


Gráfico 4.5 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del *Poliestireno de Bajo Peso Molecular* PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 1 a 42 kHz".

- Tabla 4.11 "Sistemas de *Poliestireno de Bajo Peso Molecular (PS_{BPM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 2 a 1.2 MHz*".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{BPM} -CHCl ₃ -0-S ₂	0	100,974	232,279	458,689	173,089	2.300
PS _{BPM} -CHCl ₃ -1-S ₂	15	147,411	355,975	759,818	246,564	2.415
PS _{BPM} -CHCl ₃ -4-S ₂	60	147,298	352,011	752,117	241,592	2.390
PS _{BPM} -THF-0'-S ₂	0	97,176	221,162	439,252	165,025	2.276
PS _{BPM} -THF-1'-S ₂	15	150,488	416,824	1,568,935	244,571	2.770
PS _{BPM} -THF-4'-S ₂	60	146,735	371,877	1,004,035	238,796	2.534
PS _{BPM} -Tol-0''-S ₂	0	99,797	229,401	456,400	169,834	2.299
PS _{BPM} -Tol-1''-S ₂	15	128,692	348,688	772,744	241,303	2.709
PS _{BPM} -Tol-4''-S ₂	60	130,756	349,200	765,385	244,407	2.671

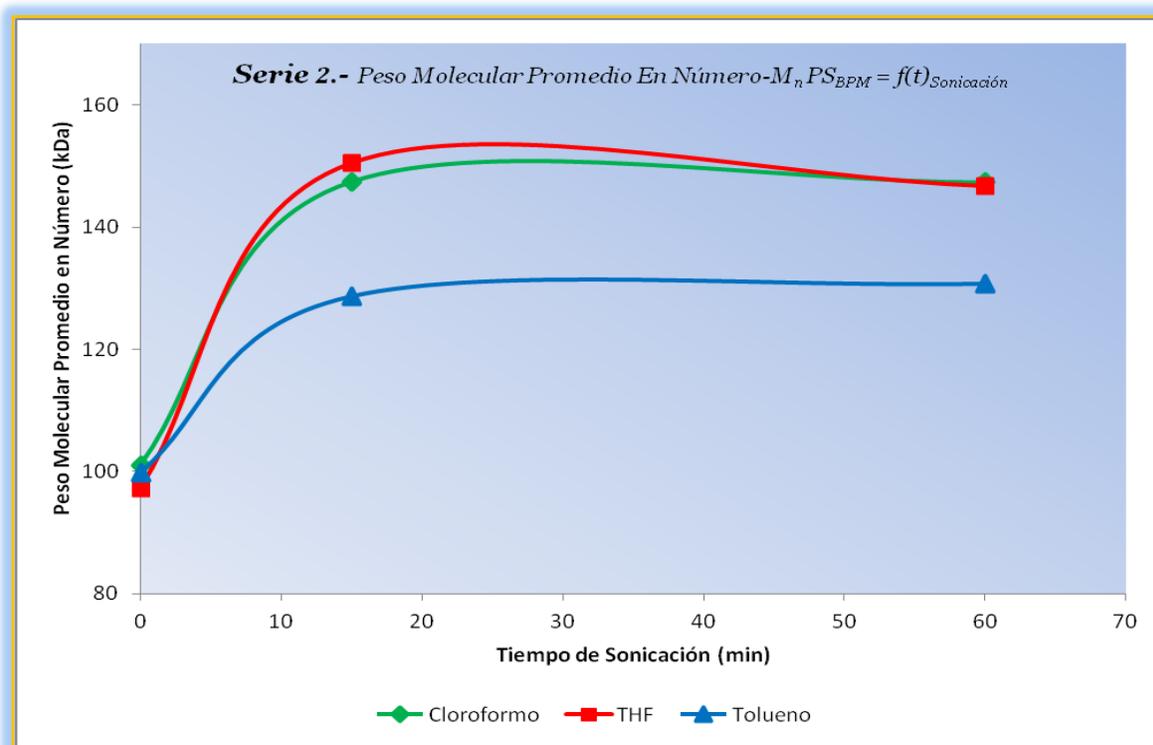


Gráfico 4.6 "Peso Molecular Promedio en Número-M_n del *Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}* en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 2 a 1.2 MHz*".

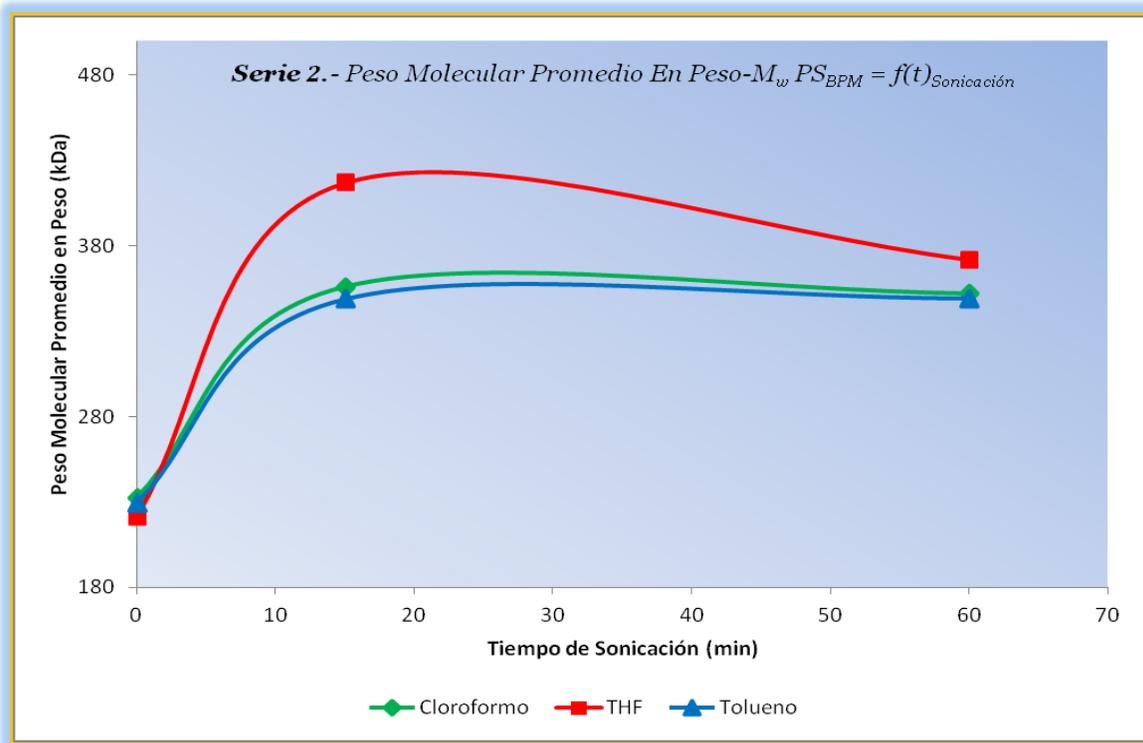


Gráfico 4.7 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 2 a 1.2 MHz".

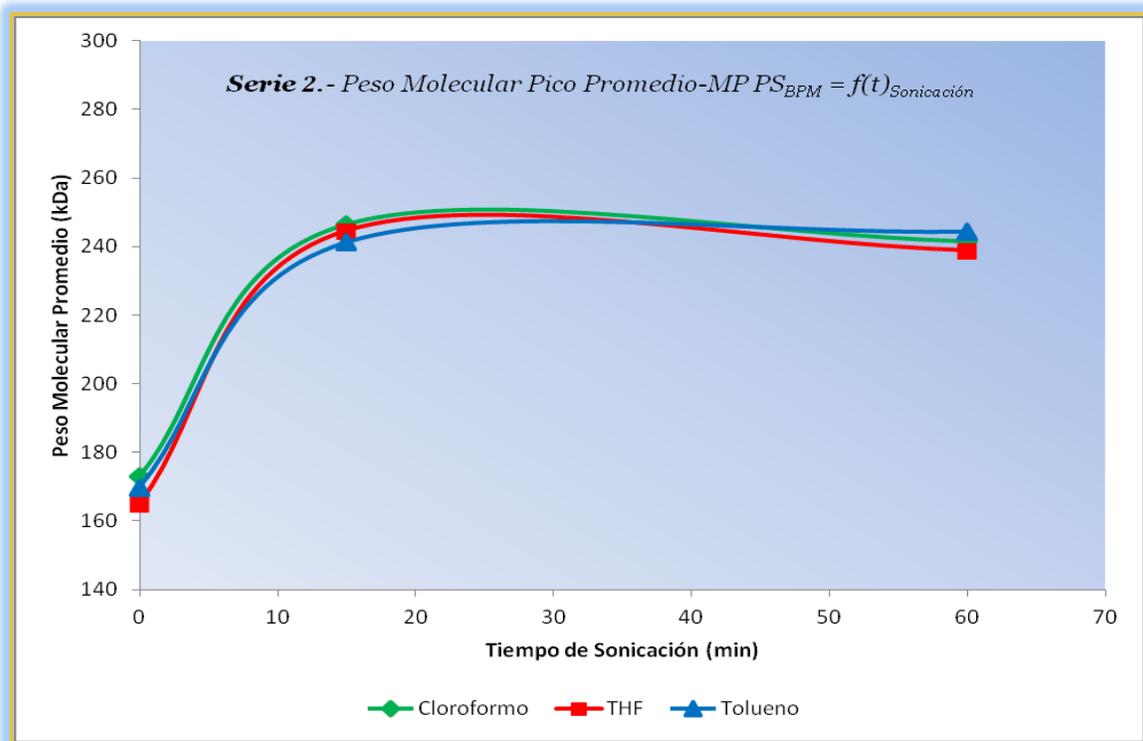


Gráfico 4.8 "Peso Molecular Pico Promedio- M_w del Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 2 a 1.2 MHz".

- Tabla 4.12 "Sistemas de *Poliestireno de Bajo Peso Molecular (PS_{BPM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 3 a 42 kHz*".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{BPM} -CHCl ₃ -0-S ₃	0	139,941	370,963	811,691	253,820	2.651
PS _{BPM} -CHCl ₃ -1-S ₃	15	138,933	378,813	986,619	248,484	2.727
PS _{BPM} -CHCl ₃ -2-S ₃	30	126,520	350,102	757,430	252,299	2.767
PS _{BPM} -CHCl ₃ -3-S ₃	45	132,023	353,005	763,599	245,050	2.674
PS _{BPM} -CHCl ₃ -4-S ₃	60	130,037	356,142	795,090	243,015	2.739
PS _{BPM} -THF-0'-S ₃	0	139,941	370,963	811,691	253,820	2.651
PS _{BPM} -THF-1'-S ₃	15	140,312	363,307	792,525	249,153	2.714
PS _{BPM} -THF-2'-S ₃	30	136,262	369,091	818,445	252,985	2.769
PS _{BPM} -THF-3'-S ₃	45	131,415	363,844	814,229	250,846	2.709
PS _{BPM} -THF-4'-S ₃	60	126,495	343,367	743,771	244,811	2.589
PS _{BPM} -Tol-0''-S ₃	0	139,941	370,963	811,691	253,820	2.651
PS _{BPM} -Tol-1''-S ₃	15	140,109	364,003	798,063	253,866	2.598
PS _{BPM} -Tol-2''-S ₃	30	132,654	360,457	786,191	251,608	2.717
PS _{BPM} -Tol-3''-S ₃	45	127,308	342,861	718,777	254,077	2.693
PS _{BPM} -Tol-4''-S ₃	60	122,339	327,111	666,739	254,504	2.674

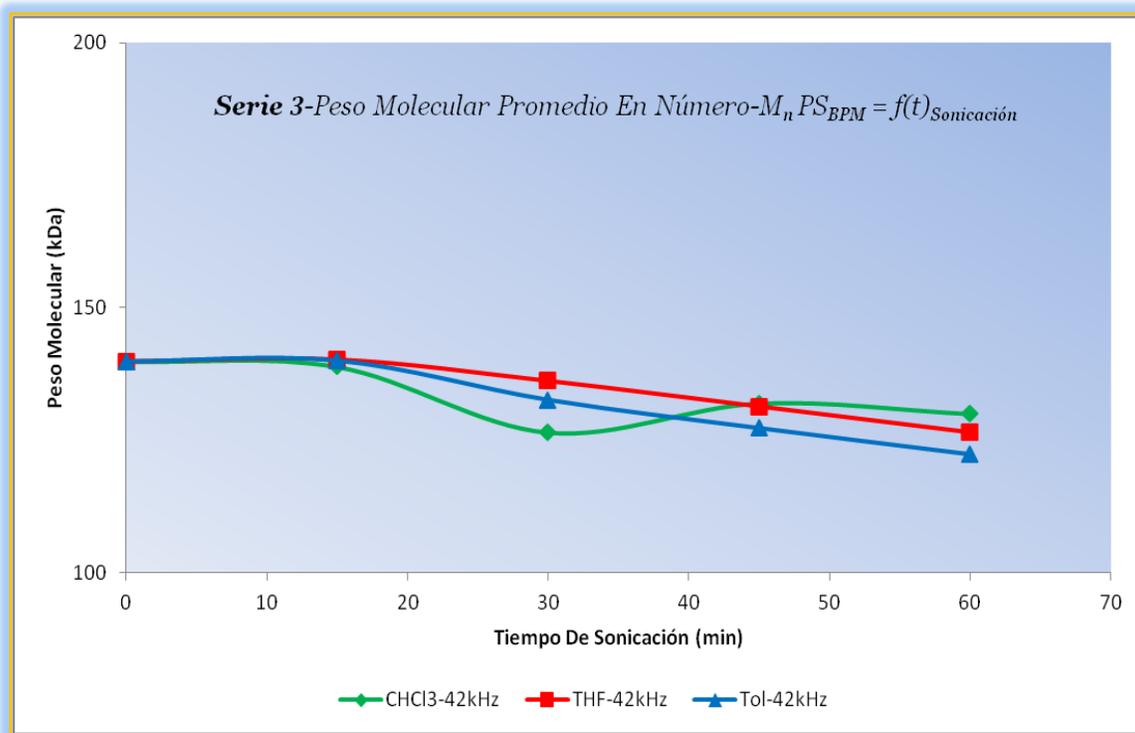


Gráfico 4.9 "Peso Molecular Promedio en Número-M_n del *Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}* en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 3 a 42 kHz*".

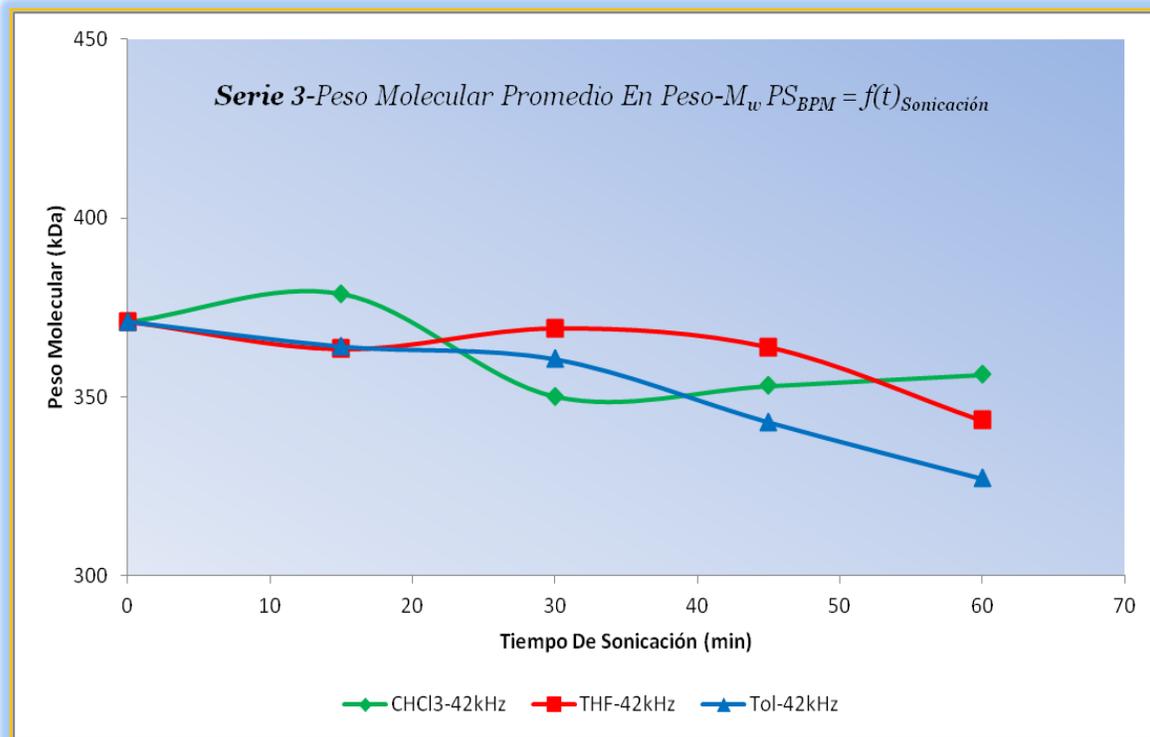


Gráfico 4.10 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 3 a 42 kHz".

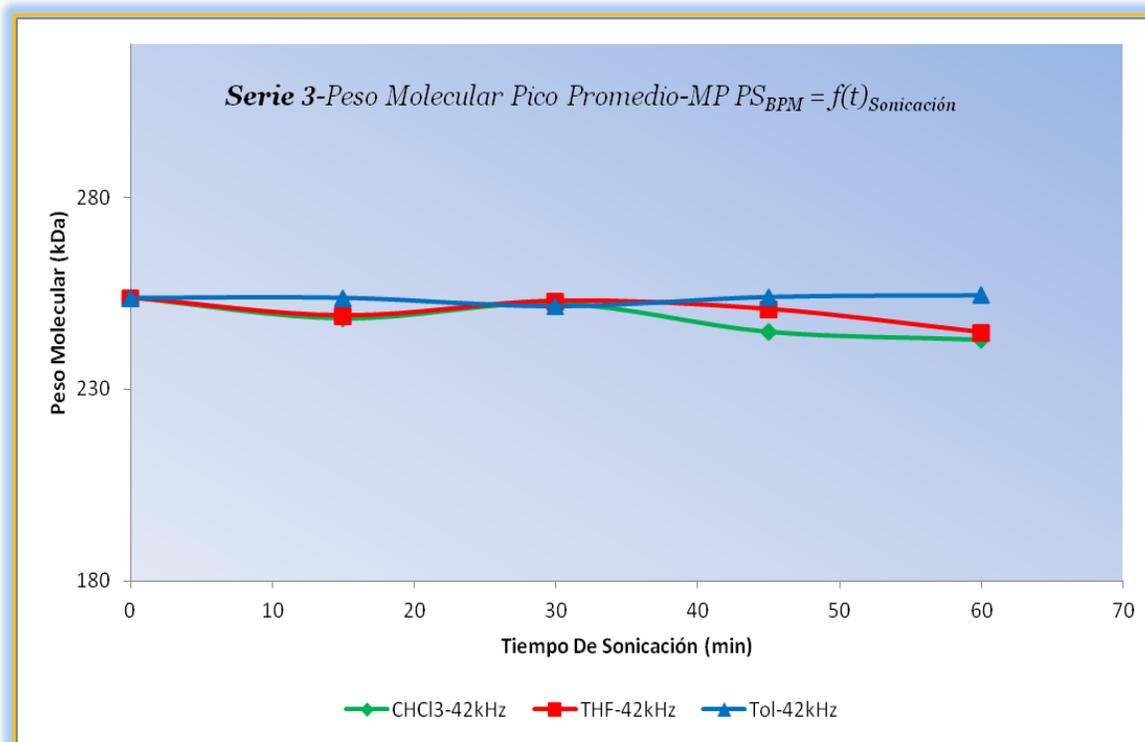


Gráfico 4.11 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 3 a 42 kHz".

- Tabla 4.13 "Sistemas de *Poliestireno de Bajo Peso Molecular (PS_{BPM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 4 a 1.2 MHz".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{BPM} -CHCl ₃ -0-S ₄	0	139,941	370,963	811,691	253,820	2.651
PS _{BPM} -CHCl ₃ -1-S ₄	15	130,243	369,902	833,918	252,665	2.840
PS _{BPM} -CHCl ₃ -2-S ₄	30	129,060	369,387	824,528	252,069	2.862
PS _{BPM} -CHCl ₃ -3-S ₄	45	124,406	369,383	832,790	255,646	2.969
PS _{BPM} -CHCl ₃ -4-S ₄	60	125,808	362,414	802,325	252,496	2.881
PS _{BPM} -THF-0'-S ₄	0	139,941	370,963	811,691	253,820	2.651
PS _{BPM} -THF-1'-S ₄	15	123,326	346,826	762,042	248,846	2.812
PS _{BPM} -THF-2'-S ₄	30	120,883	346,560	763,900	247,801	2.867
PS _{BPM} -THF-3'-S ₄	45	125,429	360,870	841,366	246,106	2.877
PS _{BPM} -THF-4'-S ₄	60	126,248	358,562	813,742	245,917	2.840
PS _{BPM} -Tol-0''-S ₄	0	139,941	370,963	811,691	253,820	2.651
PS _{BPM} -Tol-1''-S ₄	15	131,505	366,332	815,836	251,956	2.786
PS _{BPM} -Tol-2''-S ₄	30	135,451	382,170	854,341	271,918	2.821
PS _{BPM} -Tol-3''-S ₄	45	128,187	379,380	1,168,827	259,888	2.960
PS _{BPM} -Tol-4''-S ₄	60	125,299	361,503	799,690	257,579	2.885

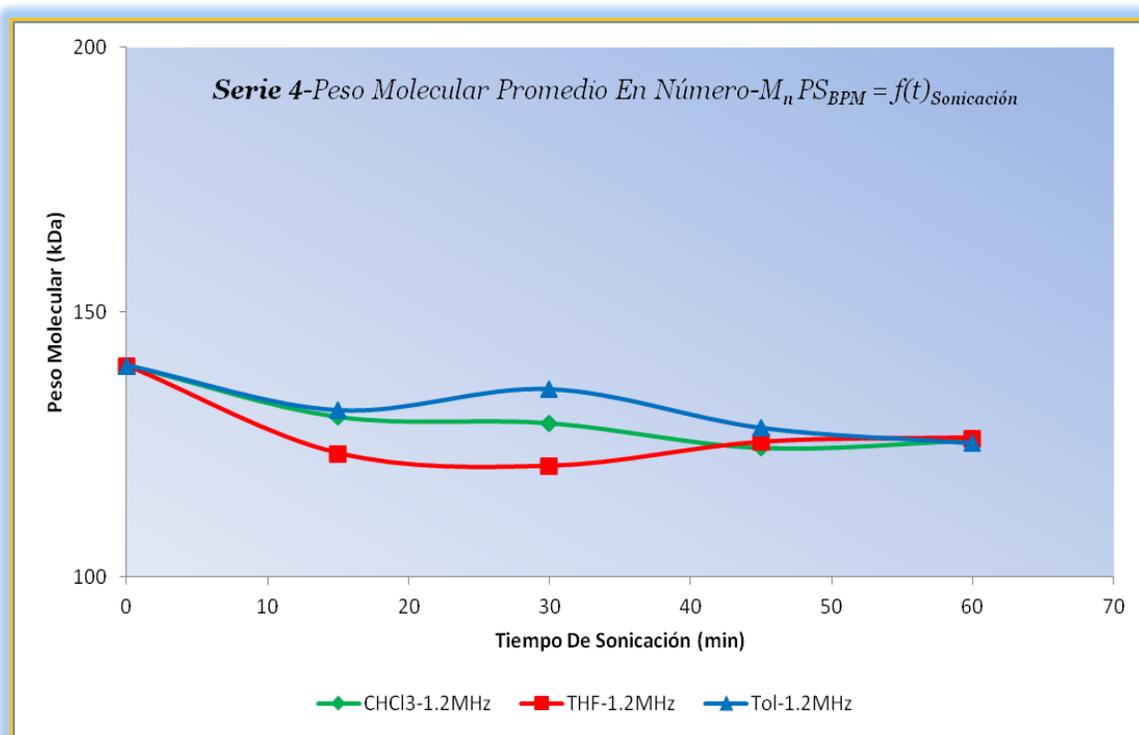


Gráfico 4.12 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del *Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}* en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 4 a 1.2 MHz".

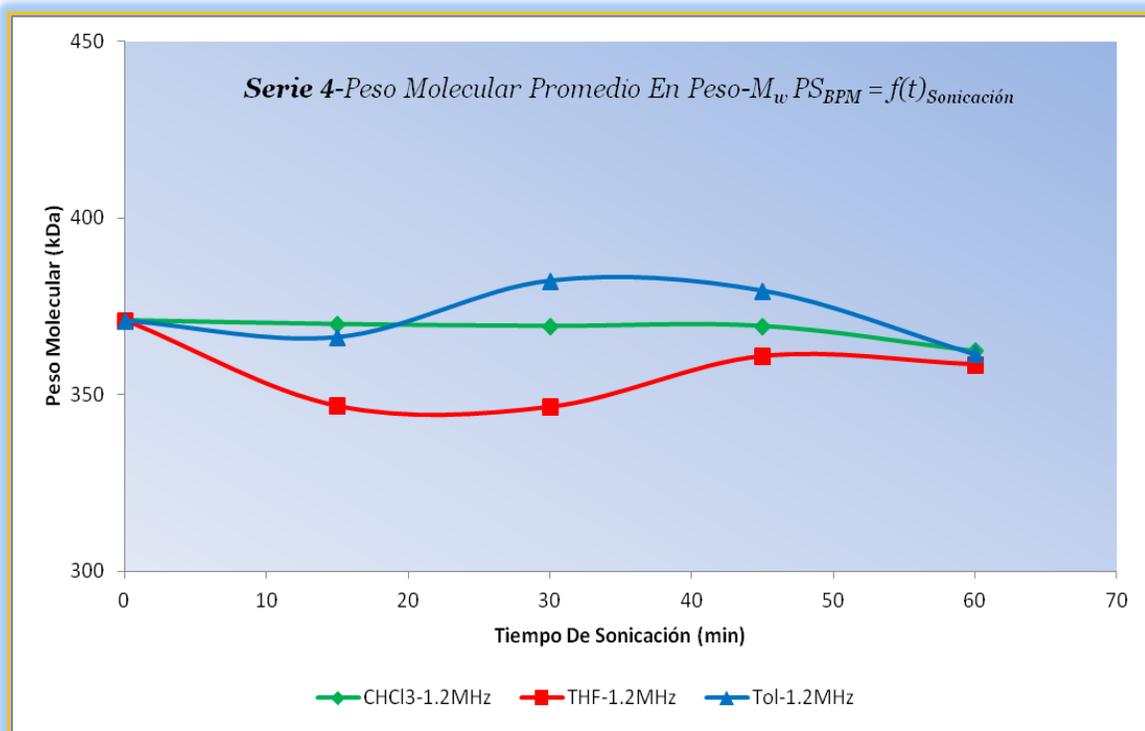


Gráfico 4.13 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 4 a 1.2 MHz".

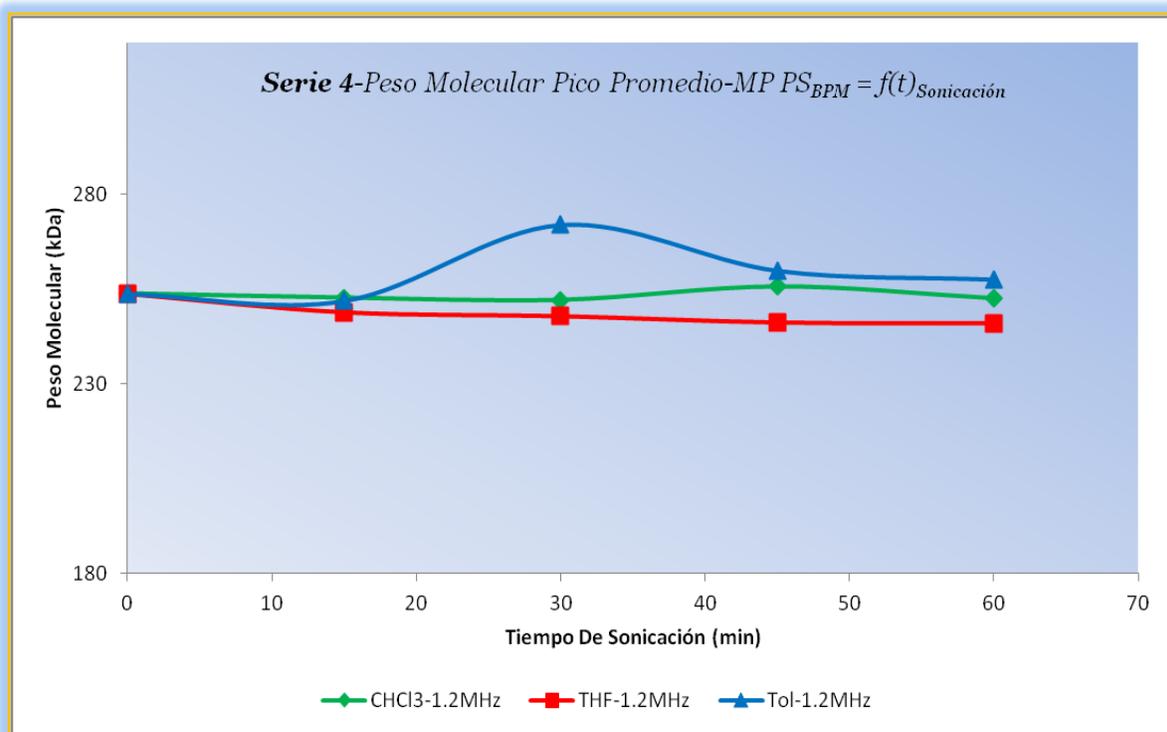


Gráfico 4.14 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 3 a 42 kHz".

- Tabla 4.14 "Sistemas de *Poliestireno de Alto Peso Molecular (PS_{APM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 5 a 42 kHz".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{APM} -CHCl ₃ -0-S ₅	0	1,337,033	3,231,581	6,989,193	1,747,446	2.417
PS _{APM} -CHCl ₃ -1-S ₅	15	1,680,498	3,633,148	7,152,357	2,403,953	2.162
PS _{APM} -CHCl ₃ -4-S ₅	60	1,668,159	3,621,198	7,227,712	2,331,124	2.171
PS _{APM} -THF-0'-S ₅	0	1,025,895	2,105,468	3,864,103	1,413,833	2.052
PS _{APM} -THF-1'-S ₅	15	1,552,366	3,374,234	6,674,715	2,302,258	2.174
PS _{APM} -THF-4'-S ₅	60	1,496,472	3,237,779	6,214,647	2,627,825	2.164
PS _{APM} -Tol-0''-S ₅	0	1,767,115	3,585,531	6,872,416	2,409,349	2.029
PS _{APM} -Tol-1''-S ₅	15	1,616,036	3,499,039	7,074,910	2,138,236	2.165
PS _{APM} -Tol-4''-S ₅	60	1,545,005	3,460,141	7,204,613	1,947,060	2.240

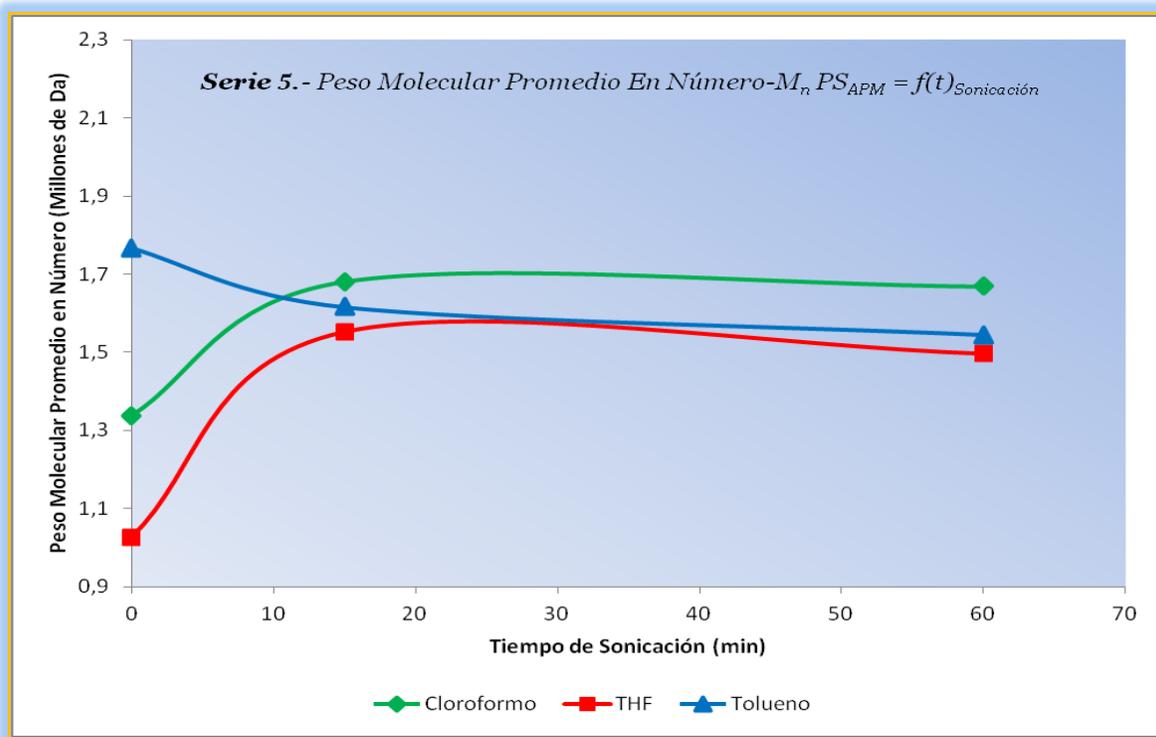


Gráfico 4.15 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del *Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}* en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 5 a 42 kHz".

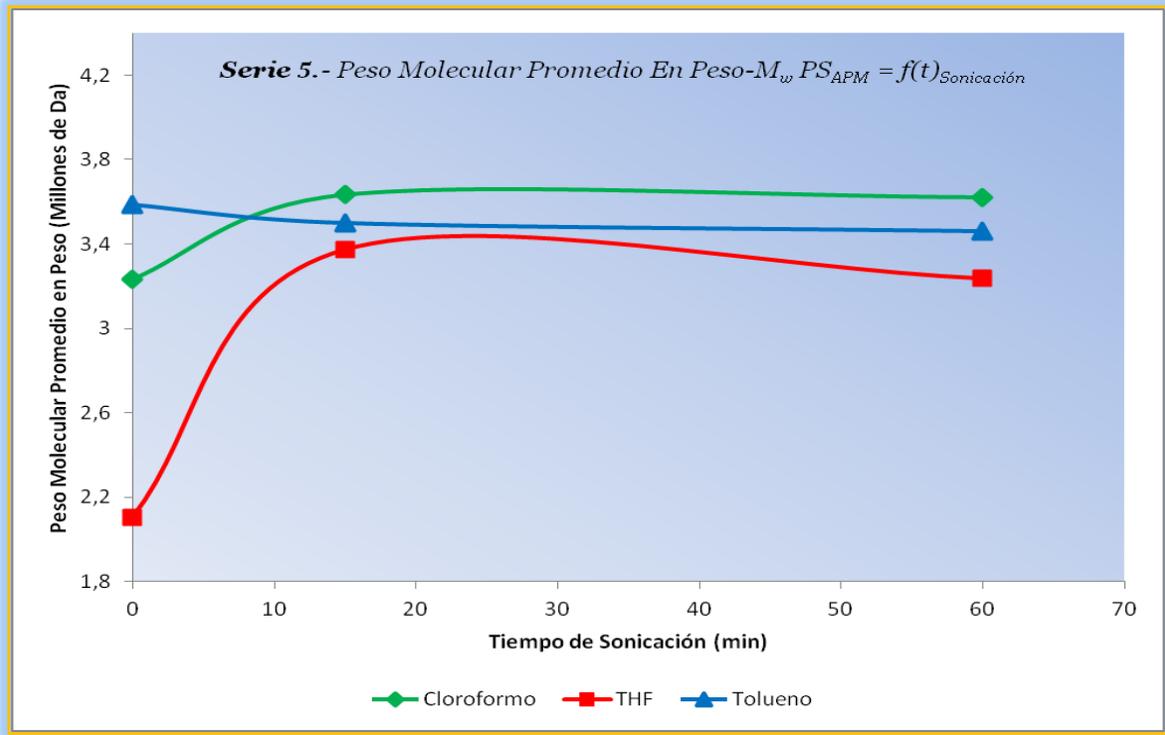


Gráfico 4.16 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 5 a 42 kHz".

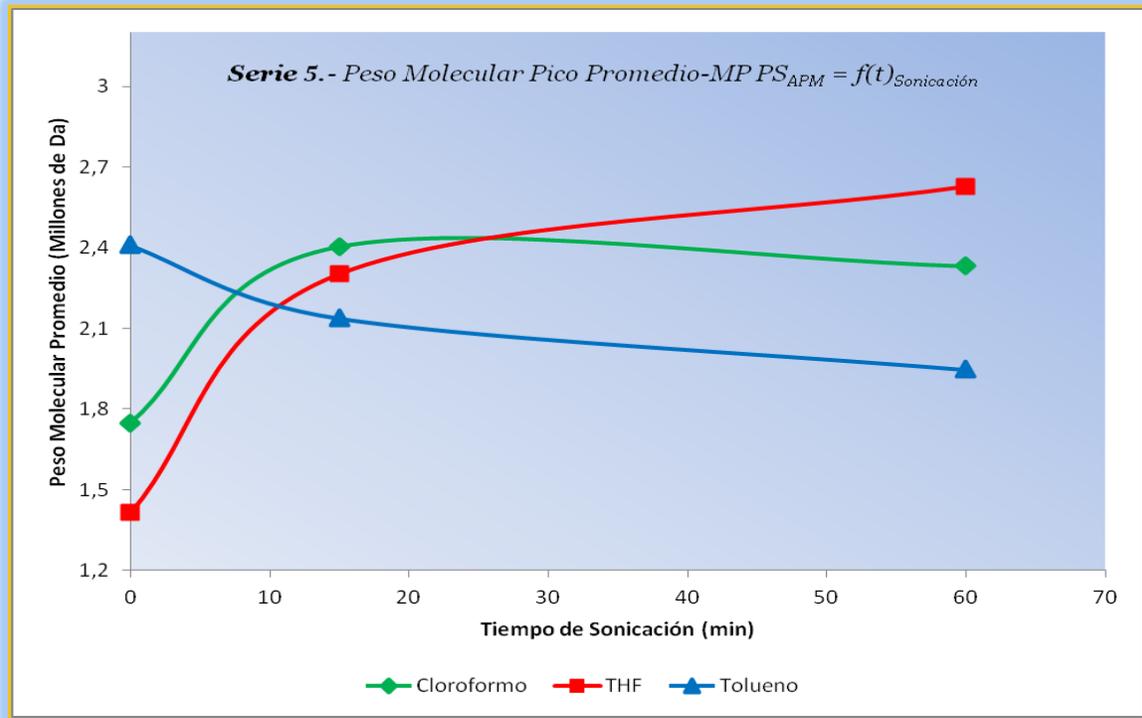


Gráfico 4.17 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 5 a 42 kHz".

- Tabla 4.15 "Sistemas de *Poliestireno de Alto Peso Molecular (PS_{APM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 6 a 1.2 MHz*".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{APM} -CHCl ₃ -0-S ₆	0	1,337,033	3,231,581	6,989,193	1,747,446	2.417
PS _{APM} -CHCl ₃ -1-S ₆	15	1,447,173	3,687,726	7,735,102	2,323,318	2.548
PS _{APM} -CHCl ₃ -4-S ₆	60	1,545,494	3,869,416	7,943,692	2,572,974	2504
PS _{APM} -THF-0'-S ₆	0	1,025,895	2,105,468	3,864,103	1,413,833	2.052
PS _{APM} -THF-1'-S ₆	15	1,393,390	3,454,501	6,994,091	2,474,159	2.479
PS _{APM} -THF-4'-S ₆	60	1,429,983	3,385,644	6,544,746	2,707,734	2.368
PS _{APM} -Tol-0''-S ₆	0	1,767,115	3,585,531	6,872,416	2,409,349	2.029
PS _{APM} -Tol-1''-S ₆	15	1,532,995	3,811,911	7,707,789	2,662,508	2.487
PS _{APM} -Tol-4''-S ₆	60	1,546,464	3,843,059	7,807,366	2,687,892	2.485

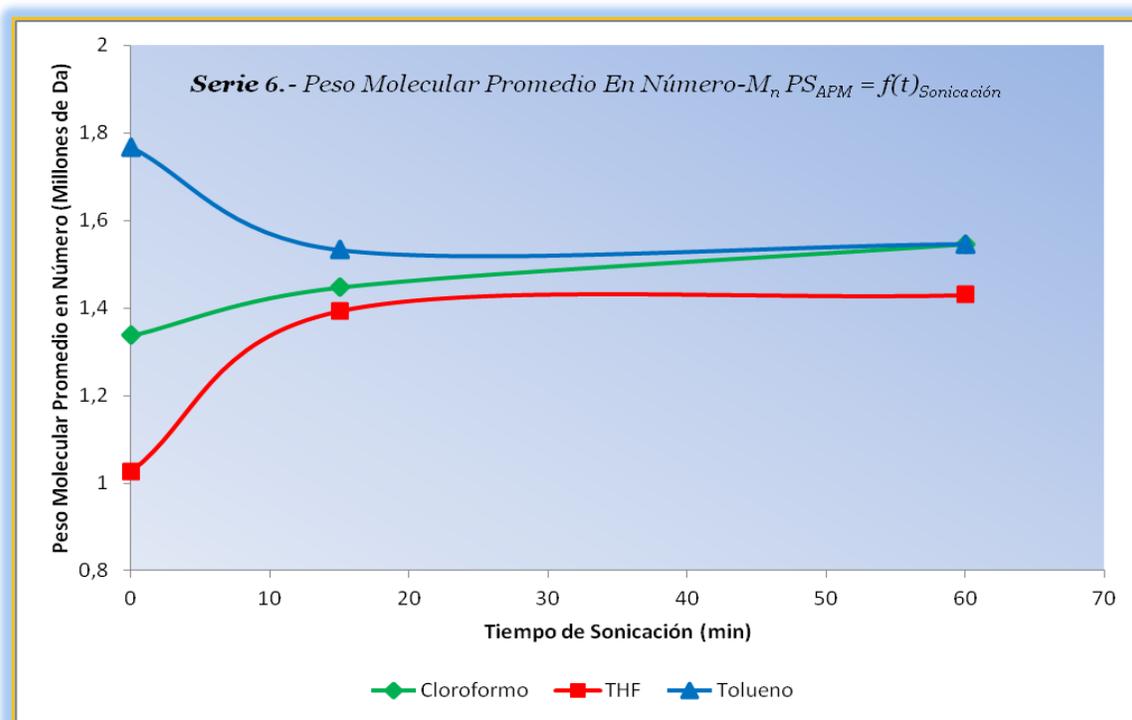


Gráfico 4.18 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del *Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}* en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 6 a 1.2 MHz*".

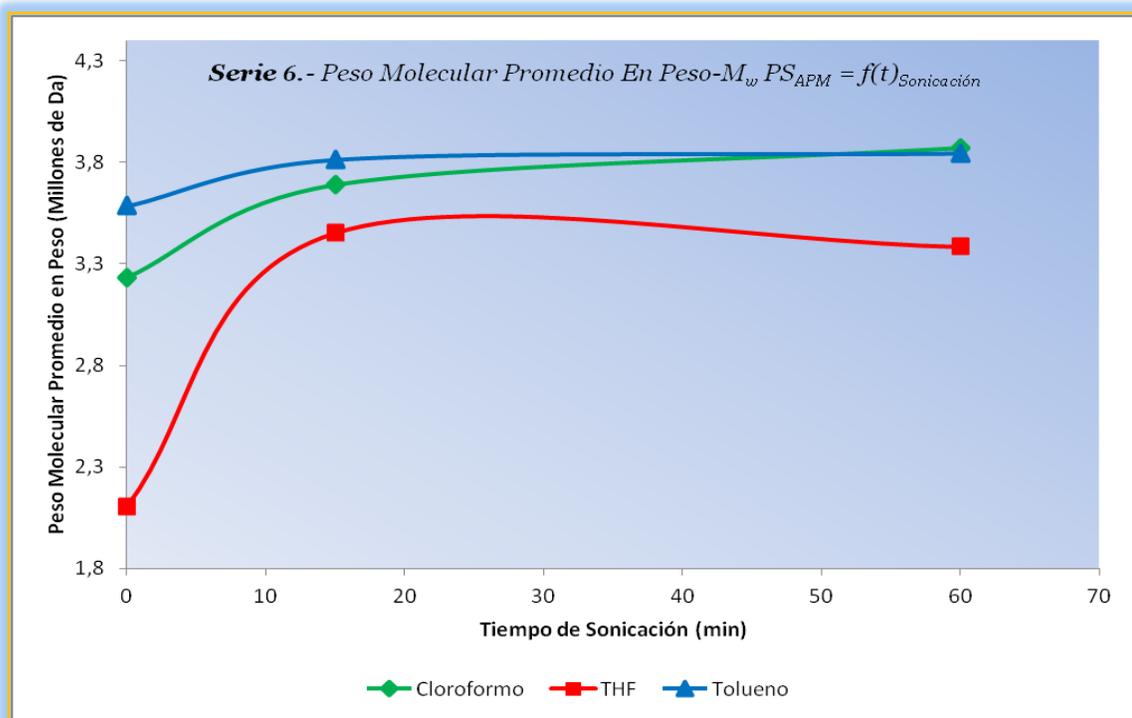


Gráfico 4.19 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 6 a 1.2 MHz".

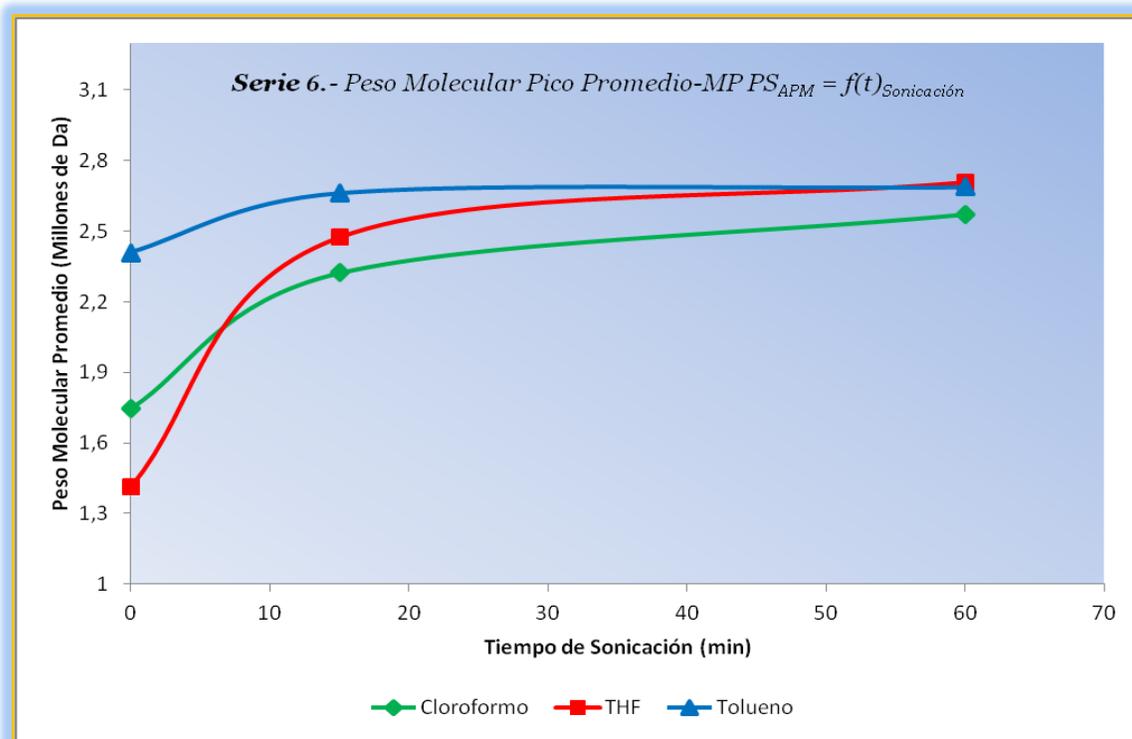


Gráfico 4.20 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 6 a 1.2 MHz".

- Tabla 4.16 "Sistemas de *Poliestireno de Alto Peso Molecular (PS_{APM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 7 a 42 kHz*".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{APM} -CHCl ₃ -0-S ₇	0	1,085,436	4,072,589	9,004,402	2,422,771	3.752
PS _{APM} -CHCl ₃ -1-S ₇	15	1,218,165	4,152,343	8,744,723	2,641,708	5.305
PS _{APM} -CHCl ₃ -2-S ₇	30	976,004	3,857,699	8,982,618	2,295,460	4.128
PS _{APM} -CHCl ₃ -3-S ₇	45	978,440	4,038,650	9,414,596	2,358,251	3.953
PS _{APM} -CHCl ₃ -4-S ₇	60	704,604	3,738,159	8,463,480	2,326,675	3.409
PS _{APM} -THF-0'-S ₇	0	1,085,436	4,072,589	9,004,402	2,422,771	3.752
PS _{APM} -THF-1'-S ₇	15	1,002,549	3,829,701	8,623,539	2,068,648	3.820
PS _{APM} -THF-2'-S ₇	30	900,978	3,771,004	8,538,838	2,045,339	4.185
PS _{APM} -THF-3'-S ₇	45	1,089,756	4,012,339	8,836,891	2,307,683	3.682
PS _{APM} -THF-4'-S ₇	60	1,016,175	4,184,014	8,732,405	2,946,868	4.117
PS _{APM} -Tol-0''-S ₇	0	1,085,436	4,072,589	9,004,402	2,422,771	3.752
PS _{APM} -Tol-1''-S ₇	15	1,230,742	4,621,311	8,988,607	3,955,800	3.755
PS _{APM} -Tol-2''-S ₇	30	852,582	3,662,165	8,507,798	1,972,443	4.295
PS _{APM} -Tol-3''-S ₇	45	980,616	3,579,214	8,949,200	1,389,943	3.650
PS _{APM} -Tol-4''-S ₇	60	1,075,649	3,953,311	8,742,787	2,279,320	3.675

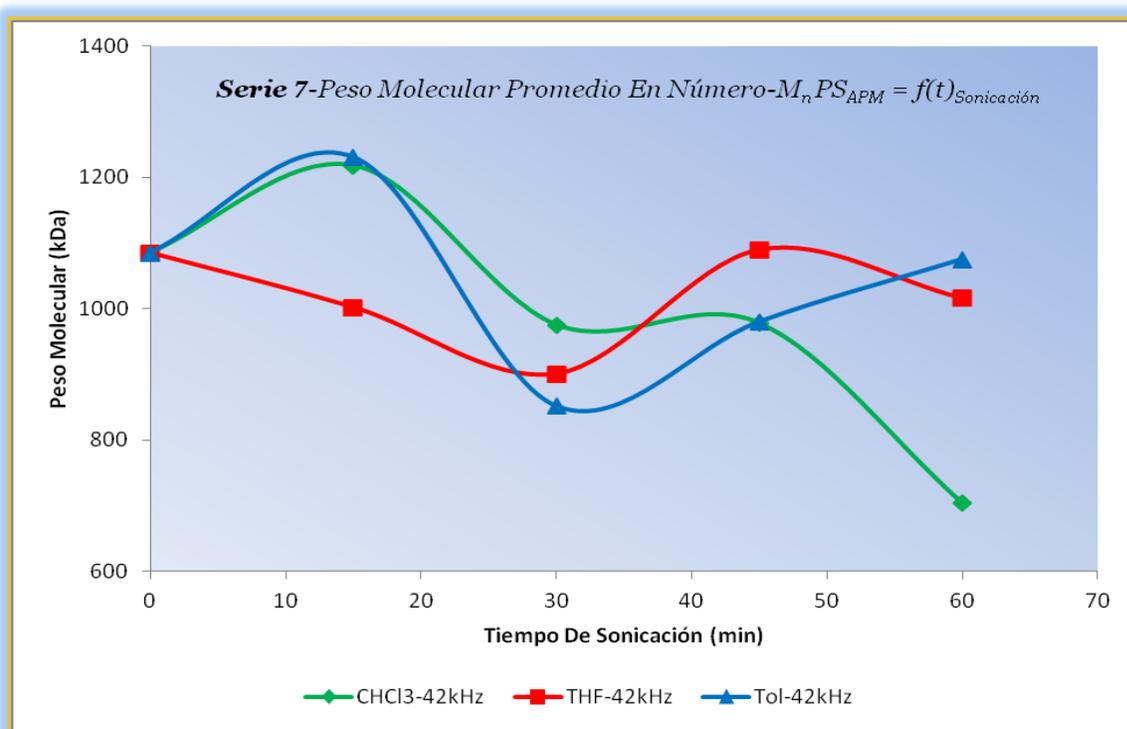


Gráfico 4.21 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del *Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}* en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 7 a 42 kHz*".

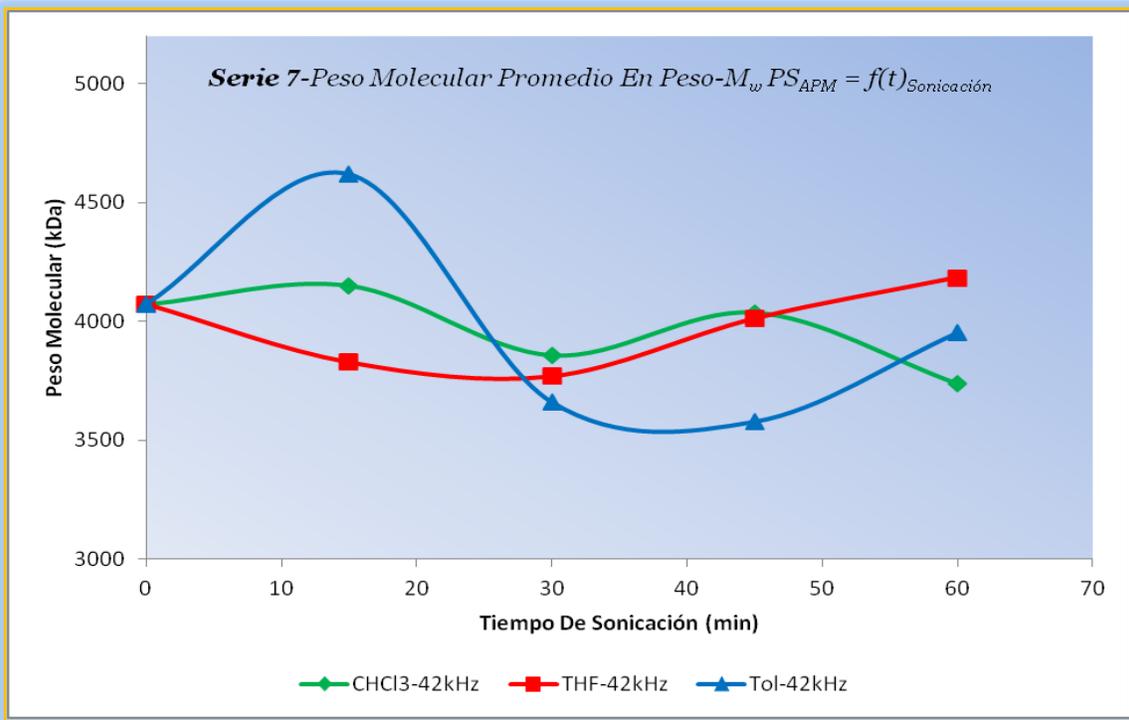


Gráfico 4.22 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del *Poliestireno de Alto Peso Molecular* PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 7 a 42 kHz".

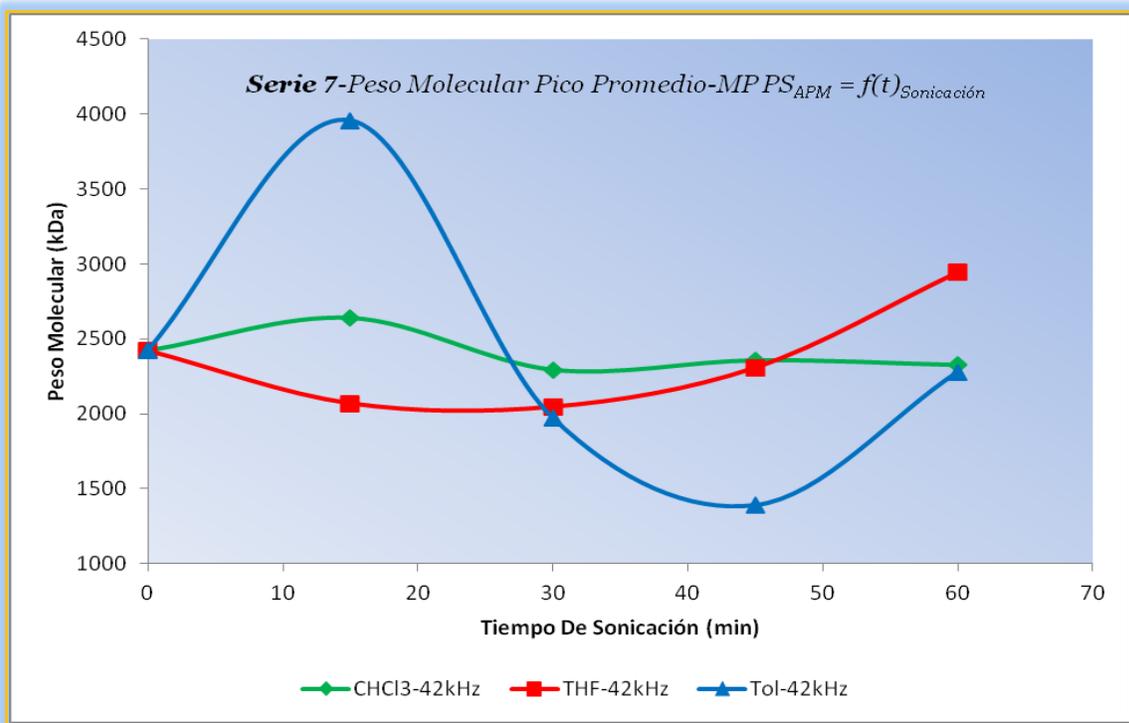


Gráfico 4.23 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del *Poliestireno de Alto Peso Molecular* PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 7 a 42 kHz".

- Tabla 4.17 "Sistemas de *Poliestireno de Alto Peso Molecular (PS_{APM})*. Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 8 a 1.2 MHz*".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PS _{APM} -CHCl ₃ -0-S ₈	0	1,085,436	4,072,589	9,004,402	2,422,771	3.752
PS _{APM} -CHCl ₃ -1-S ₈	15	1,035,471	3,679,209	7,774,248	2,355,351	3.553
PS _{APM} -CHCl ₃ -2-S ₈	30	1,019,135	4,186,217	8,679,030	3,006,370	4.108
PS _{APM} -CHCl ₃ -3-S ₈	45	985,995	3,863,760	8,274,178	2,344,896	3.919
PS _{APM} -CHCl ₃ -4-S ₈	60	1,187,520	3,869,217	8,330,260	2,267,682	3.258
PS _{APM} -THF-0'-S ₈	0	1,085,436	4,072,589	9,004,402	2,422,771	3.752
PS _{APM} -THF-1'-S ₈	15	703,689	2,727,945	5,984,532	2,185,521	3.877
PS _{APM} -THF-2'-S ₈	30	972,476	3,693,305	7,903,154	2,496,249	3.798
PS _{APM} -THF-3'-S ₈	45	915,146	3,551,118	7,422,408	2,678,649	3.880
PS _{APM} -THF-4'-S ₈	60	920,373	3,598,441	7,769,350	2,374,009	3.910
PS _{APM} -Tol-0''-S ₈	0	1,085,436	4,072,589	9,004,402	2,422,771	3.752
PS _{APM} -Tol-1''-S ₈	15	1,020,592	4,142,864	8,602,069	2,919,553	4.059
PS _{APM} -Tol-2''-S ₈	30	1,034,605	3,972,804	8,447,158	2,634,222	3.840
PS _{APM} -Tol-3''-S ₈	45	1,120,376	3,980,136	8,343,470	2,700,497	3.553
PS _{APM} -Tol-4''-S ₈	60	977,827	3,925,292	8,416,441	2,592,510	4.014

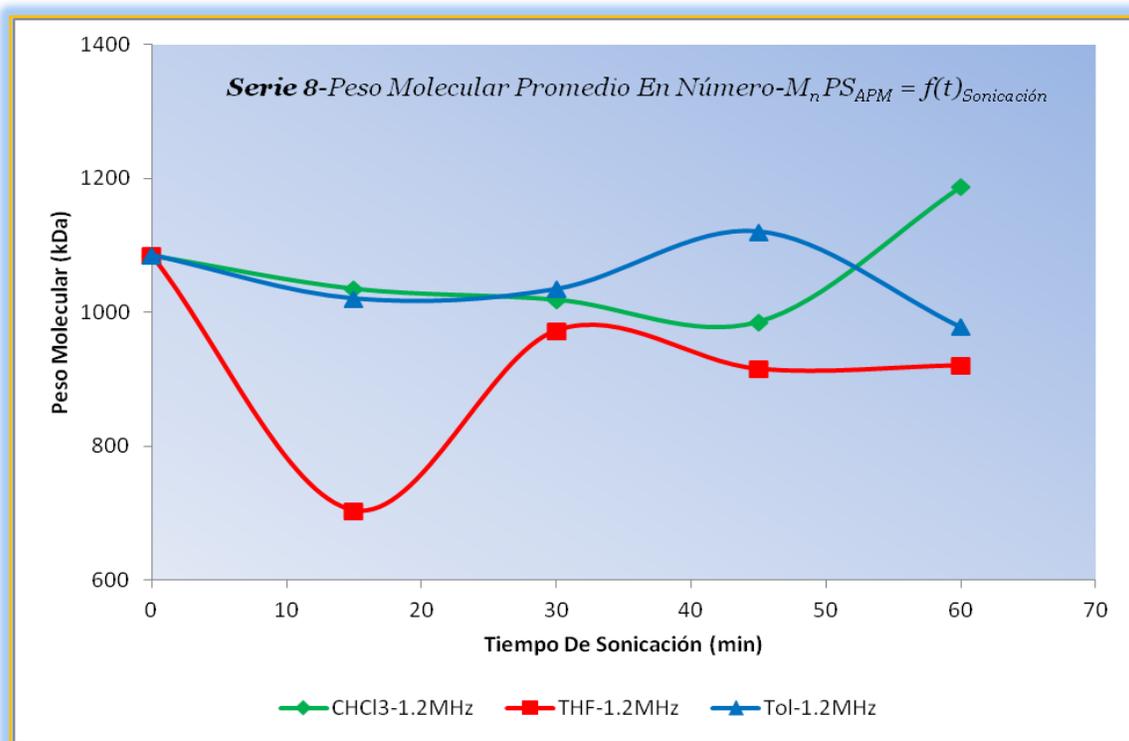


Gráfico 4.24 "Peso Molecular Promedio en Número-M_n del *Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}* en Función del Tiempo de Sonicación. *Serie 8 a 1.2 MHz*".

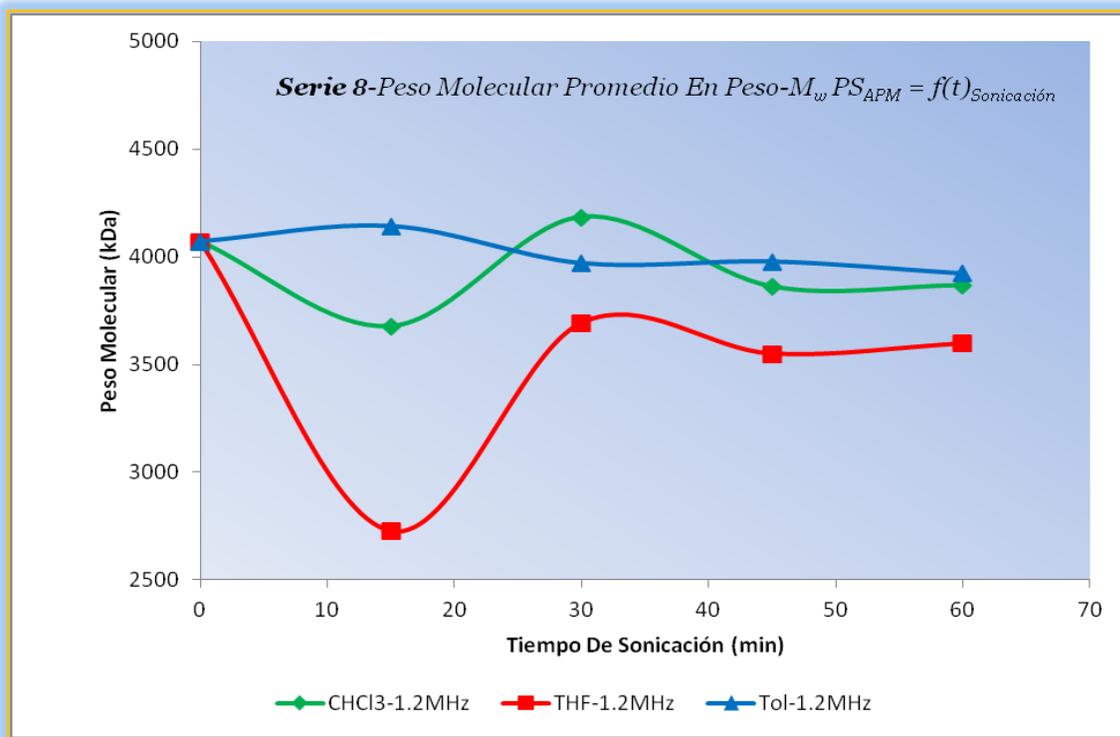


Gráfico 4.25 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 8 a 1.2 MHz".

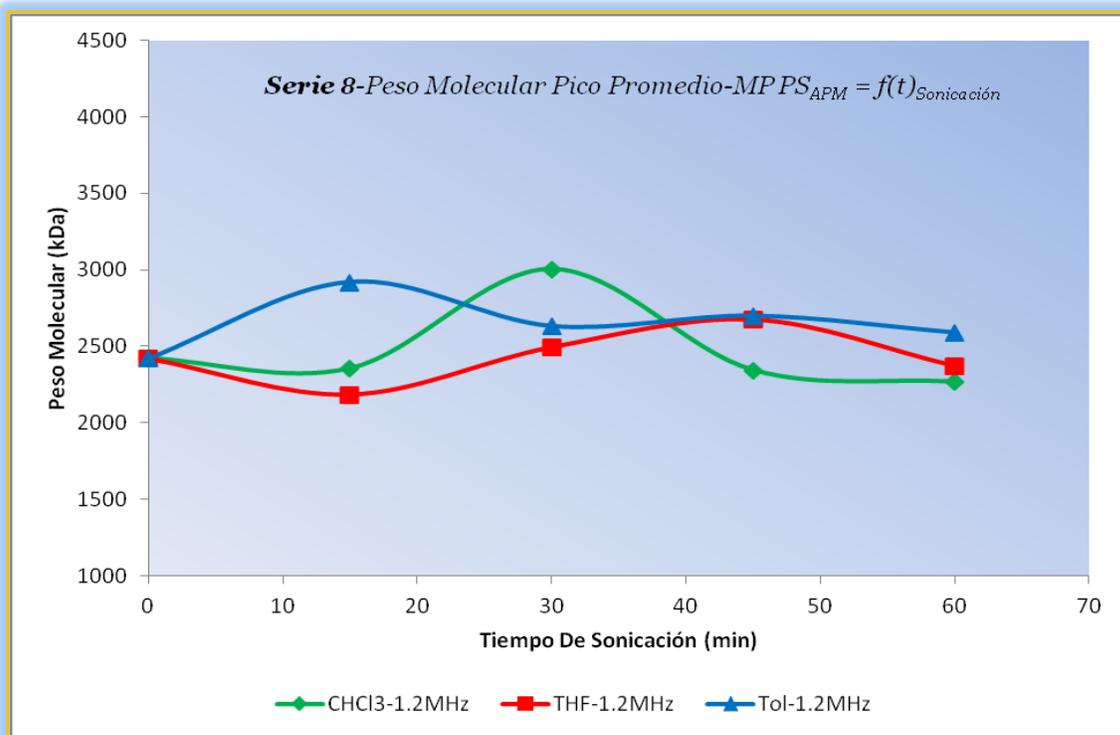


Gráfico 4.26 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 8 a 1.2 MHz".

- Tabla 4.18 "Sistemas de Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular (PMMA_{BPM}). Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 9 a 42 kHz".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -0-S ₉	0	94,808	179,051	288,397	159,710	1.889
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -1-S ₉	15	98,863	174,517	275,115	147,744	1.765
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -2-S ₉	30	104,212	183,793	287,805	165,879	1.764
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -3-S ₉	45	97,959	179,456	284,221	156,736	1.832
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -4-S ₉	60	98,080	180,501	287,710	162,630	1.840
PMMA _{BPM} -THF-0'-S ₉	0	94,808	179,051	288,397	159,710	1.889
PMMA _{BPM} -THF-1'-S ₉	15	96,399	177,326	284,379	152,668	1.840
PMMA _{BPM} -THF-2'-S ₉	30	97,396	173,502	292,178	145,045	1.781
PMMA _{BPM} -THF-3'-S ₉	45	96,723	178,724	282,272	162,569	1.848
PMMA _{BPM} -THF-4'-S ₉	60	36,723	85,870	147,672	80,333	2.338
PMMA _{BPM} -Tol-0''-S ₉	0	94,808	179,051	288,397	159,710	1.889
PMMA _{BPM} -Tol-1''-S ₉	15	101,605	182,049	285,816	164,291	1.792
PMMA _{BPM} -Tol-2''-S ₉	30	99,222	170,733	260,730	155,477	1.721
PMMA _{BPM} -Tol-3''-S ₉	45	100,516	177,273	274,965	158,268	1.764
PMMA _{BPM} -Tol-4''-S ₉	60	99,311	176,336	277,107	154,048	1.776

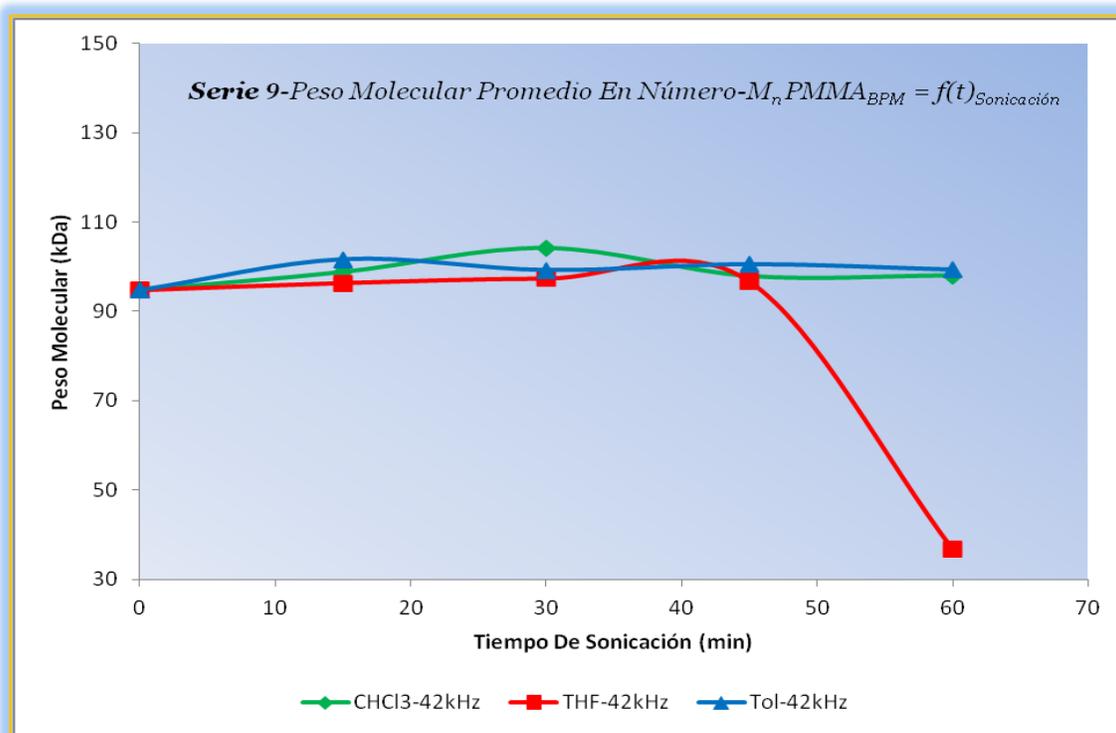


Gráfico 4.27 "Peso Molecular Promedio en Número- M_n del Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 9 a 42 kHz".

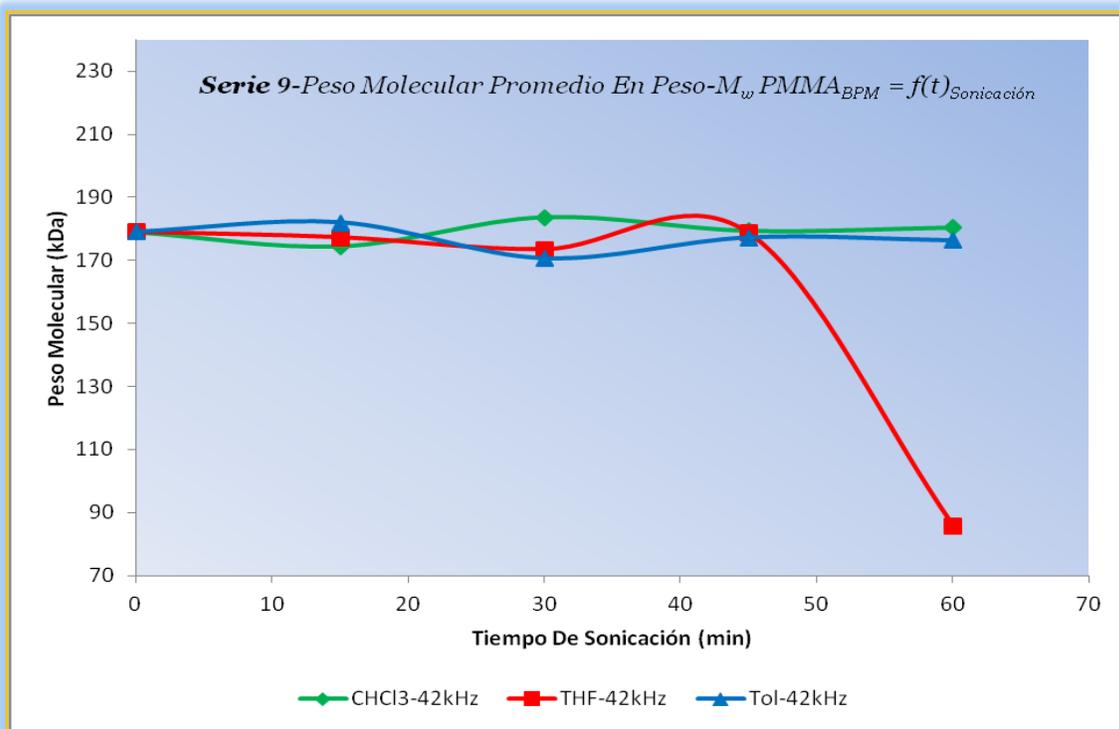


Gráfico 4.28 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular $PMMA_{BPM}$ en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 9 a 42 kHz".

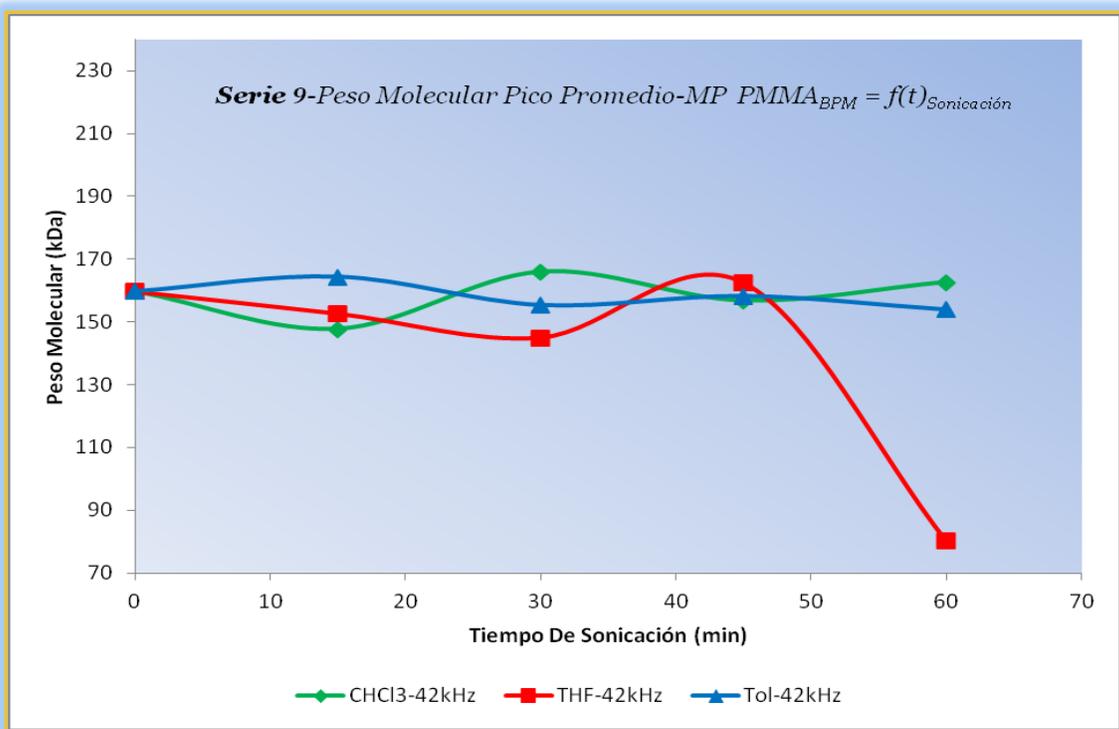


Gráfico 4.29 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular $PMMA_{BPM}$ en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 9 a 42 kHz".

- Tabla 4.19 "Sistemas de Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular (PMMA_{BPM}). Tipos de Pesos Moleculares en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 10 a 1.2 MHz".

Sistema	Tiempo de Sonicación (min)	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	MP (Da)	IP
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -0-S ₁₀	0	94,808	179,051	288,397	159,710	1.889
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -1-S ₁₀	15	89,043	164,716	262,074	133,111	1.850
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -2-S ₁₀	30	103,550	170,890	268,569	135,359	1.650
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -3-S ₁₀	45	108,302	181,421	279,684	162,047	1.675
PMMA _{BPM} -CHCl ₃ -4-S ₁₀	60	104,415	179,885	281,230	158,773	1.723
PMMA _{BPM} -THF-0'-S ₁₀	0	94,808	179,051	288,397	159,710	1.889
PMMA _{BPM} -THF-1'-S ₁₀	15	102,968	177,884	275,652	160,749	1.728
PMMA _{BPM} -THF-2'-S ₁₀	30	104,541	174,066	269,949	146,986	1.665
PMMA _{BPM} -THF-3'-S ₁₀	45	100,986	161,712	250,127	126,651	1.601
PMMA _{BPM} -THF-4'-S ₁₀	60	111,180	184,131	284,011	162,786	1.656
PMMA _{BPM} -Tol-0''-S ₁₀	0	94,808	179,051	288,397	159,710	1.889
PMMA _{BPM} -Tol-1''-S ₁₀	15	110,671	182,588	283,109	157,631	1.650
PMMA _{BPM} -Tol-2''-S ₁₀	30	106,442	177,004	275,663	148,513	1.663
PMMA _{BPM} -Tol-3''-S ₁₀	45	94,295	165,504	265,589	129,287	1.755
PMMA _{BPM} -Tol-4''-S ₁₀	60	91,158	155,934	249,209	117,968	1.711

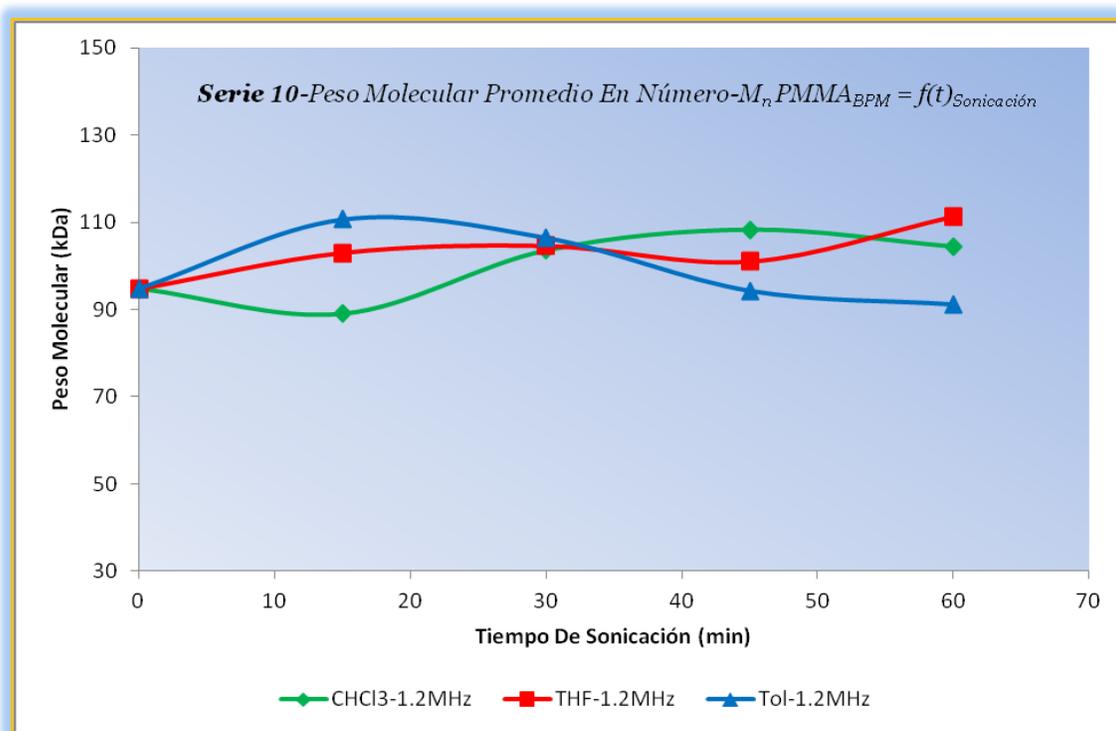


Gráfico 4.30 "Peso Molecular Promedio en Número-M_n del Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 10 a 1.2 MHz".

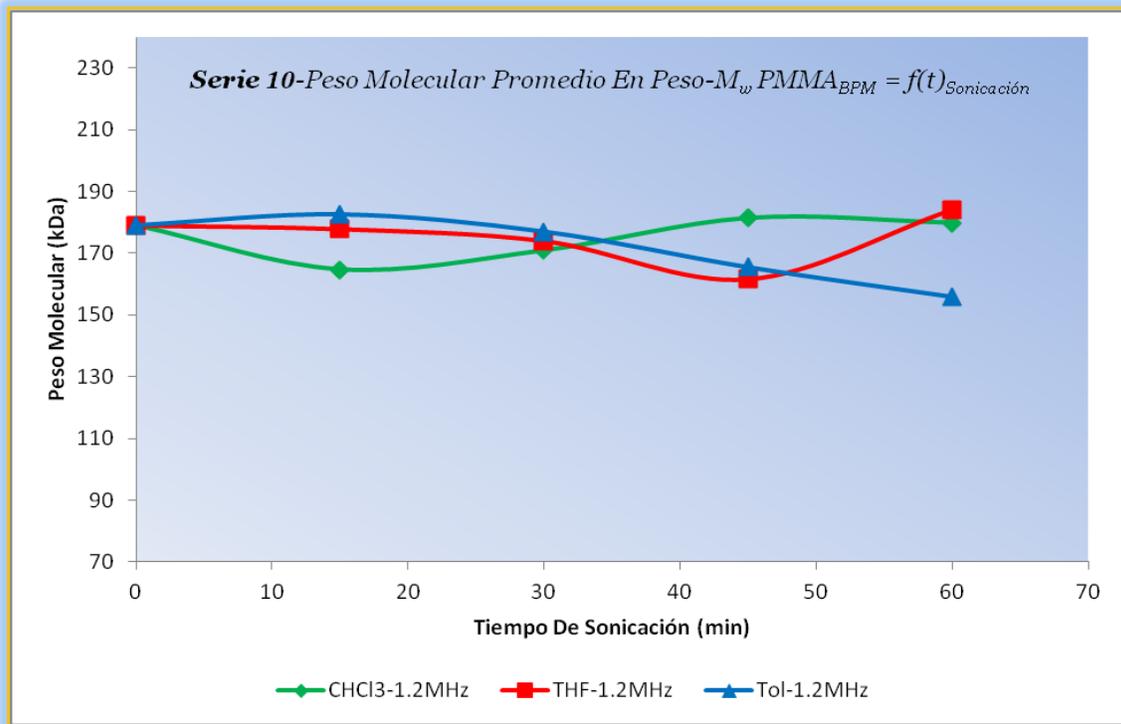


Gráfico 4.31 "Peso Molecular Promedio en Peso- M_w del Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 10 a 1.2 MHz".

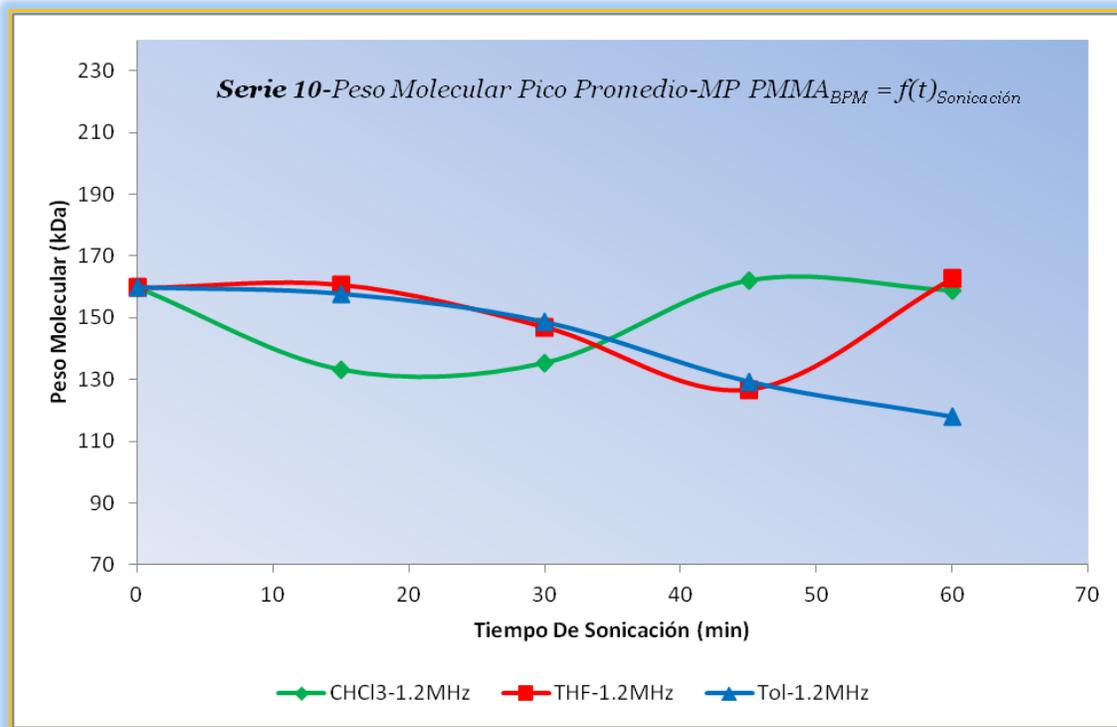


Gráfico 4.32 "Peso Molecular Pico Promedio-MP del Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM} en Función del Tiempo de Sonicación. Serie 10 a 1.2 MHz".

4.4.1.- ϕ Análisis de Resultados- Pruebas de Caracterización-Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Alta Resolución ϕ

Después del análisis cromatográfico (Ilustración 4.7), fue posible obtener una vasta cantidad de resultados y gráficas de distribución de pesos moleculares que tuvieron como finalidad 2 objetivos: en primer lugar, la corroboración de los pesos moleculares predichos por la técnica de viscosimetría (que muestran de manera general que para el caso del PS_{BPM} resulta: $\bar{M}_n \cong 100,000 - 140,000 \leq \bar{M}_v \cong 200,000 \leq \bar{M}_w \cong 230,000 - 370,000$ Da; y con respecto al PS_{APM} se tiene: $\bar{M}_n \cong 1 - 2 * 10^6 \leq \bar{M}_v \cong 3.5 * 10^6 \leq \bar{M}_w \cong 3 - 4 * 10^6$ Da), y en segundo lugar, evaluar los efectos del ultrasonido sobre la degradación de las cadenas poliméricas que repercutiría directamente sobre los pesos moleculares de las mismas. Las Tablas 4.10 a 4.19, le permiten observar los pesos moleculares promedio en número, peso, z y pico promedio, así como el índice de polidispersidad en cada caso. Como posiblemente ya haya notado, la gran cantidad de datos parece ser un tanto abrumadora, no obstante, a continuación se tratará de abordarla de manera sencilla y resumida, ya que en su gran mayoría los resultados para las pruebas de degradación parecen ser, como descubrirá más adelante, iterativos.



Ilustración 4.7 "Sistemas Poliméricos Destinados para Análisis por CETAR". Series 3 y 4 de PS_{BPM} , 7 y 8 de PS_{APM} , 9 y 10 de $PMMA_{BPM}$.

Comenzando con las muestras de *Poliestireno de Bajo Peso Molecular* PS_{BPM} sujeto a 42 kHz, diríjase a la Tabla 4.10, en donde se observa el Peso Molecular Promedio en Número \bar{M}_n , igual a 103,675 Da, para el sistema PS_{BPM} -Blanco-P0, perteneciente a la Serie 1, el cual no se sometió a estrés ultrasónico. Comparando tal valor con los correspondientes pesos moleculares subsecuentes para los sistemas de *Cloroformo* ($CHCl_3$), *Tetrahidrofurano* (THF) y *Tolueno* (Tol), note que se presenta un ligero incremento de éstos, siendo el mayor valor de \bar{M}_n , para el sistema PS_{BPM} - $CHCl_3$ -1-S1, que alcanza los 107,012 Da. Contrariamente, tanto el *Peso Molecular Promedio en Peso* (\bar{M}_w), el *Peso Molecular Promedio Z* (\bar{M}_z), el *Peso Molecular Pico Promedio* (\bar{M}_p) y el *Índice de Polidispersidad* (IP) van presentando una disminución con respecto a los valores iniciales, siendo los sistemas de Tol , los que reportan los mayores decrementos. Los Gráficos 4.3, 4.4 y 4.5, le ejemplifican los comportamientos recién descritos en cada solvente y para los tipos de pesos moleculares más representativos.

Ahora bien, en la Tabla 4.11, encontrará los pesos moleculares de los sistemas de la Serie 2 de PS_{BPM} sometidos a 1.2 MHz y las variaciones que sufrieron con respecto al tiempo de sonicación. Allí se observa que el aumento del peso molecular, independientemente del tipo que sea, manifiesta un aumento considerable; que en el caso del \bar{M}_n es de aproximadamente 30,000 a 50,000 Da y originado durante los primeros 15 minutos de estrés ultrasónico, en dependencia del solvente (Por ejemplo el sistema PS_{BPM} - THF -0'-S2=97,176 Da \rightarrow PS_{BPM} - THF -1'-S2=150,488 Da). De igual manera, los índices de polidispersidad aumentan, con respecto al tiempo. Los Gráficos 4.6, 4.7 y 4.8 son una muestra más explícita de lo recién descrito.

Tanto en los sistemas de la Serie 1 como en los de la 2 de PS_{BPM} , se analizaron 3 puntos clave, que fueron el tiempo cero, tiempo 1 (15 min) y el tiempo 4 (60 min), los cuales permitieron tabular las curvas que ya pudo haber observado en los gráficos mencionados párrafos arriba, y que asemejan a curvas logarítmicas o de raíz cuadrada. Este proceso fue así realizado para una vislumbración rápida del comportamiento general del efecto del estrés ultrasónico sobre las muestras, sin

embargo, ahora serán descritas pruebas en donde se analizaron los 4 tiempos de sonicación en cada experimento.

Si usted, lector, se remite a la Tabla 4.12, encontrará, nuevamente, valores de pesos moleculares obtenidos para la Serie 3 de **PS_{BPM}** sometido a 42 kHz y para cada tiempo de sonicación. Aquí apreciará que las disminuciones de peso molecular, dígame por ejemplo, en número \bar{M}_n , no sobrepasan el valor de los 20,000 Da, pero sí evidencian la degradación de las cadenas poliméricas. Los gráficos 4.9, 4.10 y 4.11, le ejemplificarán el comportamiento de tal disminución pero que en contraste con las series 1 y 2 ya descritas, que mostraban comportamientos *cuasi* logarítmicos o radicalarios, aquí se observa la verdadera naturaleza de los efectos provocados por el estrés mecanoquímico, bajo estas condiciones, y que es esencialmente de comportamiento sinusoidal (Tabla 4.12).

Para el caso de la serie 3, es necesario hacer hincapié en la disminución general de peso molecular que se presenta a los 42 kHz y que además existe un proceso de aumento y disminución que tiende a la periodicidad, siendo evidente que a los 60 min existe en su mayoría, una degradación con respecto al peso molecular pero que también hay incrementos de peso a tiempos intermedios, como por ejemplo en el caso de los sistemas de **CHCl₃**. De manera semejante, la Serie 4 (Tabla 4.13), correspondiente a la degradación de **PS_{BPM}** sometido a 1.2 MHz, indican que a grandes rasgos, los pesos moleculares presentan también una disminución, aunque no muy significativa (aproximadamente 10%). Como ejemplificación, percátense del \bar{M}_w para los sistemas de **THF**, que en el tiempo cero (sistema **PS_{BPM}-THF-0'-S₄**) equivale a un peso de 370,963 Da, disminuyendo luego (sistema **PS_{BPM}-THF-4'-S₄**) hasta los 358,562 Da. Remítase a los Gráficos 4.12, 4.13 y 4.14 para apreciar con mayor detalle el comportamiento degradativo del **PS_{BPM}**, en este caso.

Los Gráficos 4.55 y 4.56 de la página siguiente, pretenden ilustrar una comparación entre los efectos del estrés ultrasónico sobre el peso molecular (\bar{M}_w) a las diferentes frecuencias empleadas. Aprecie, como las curvas de 3 puntos (Gráfico

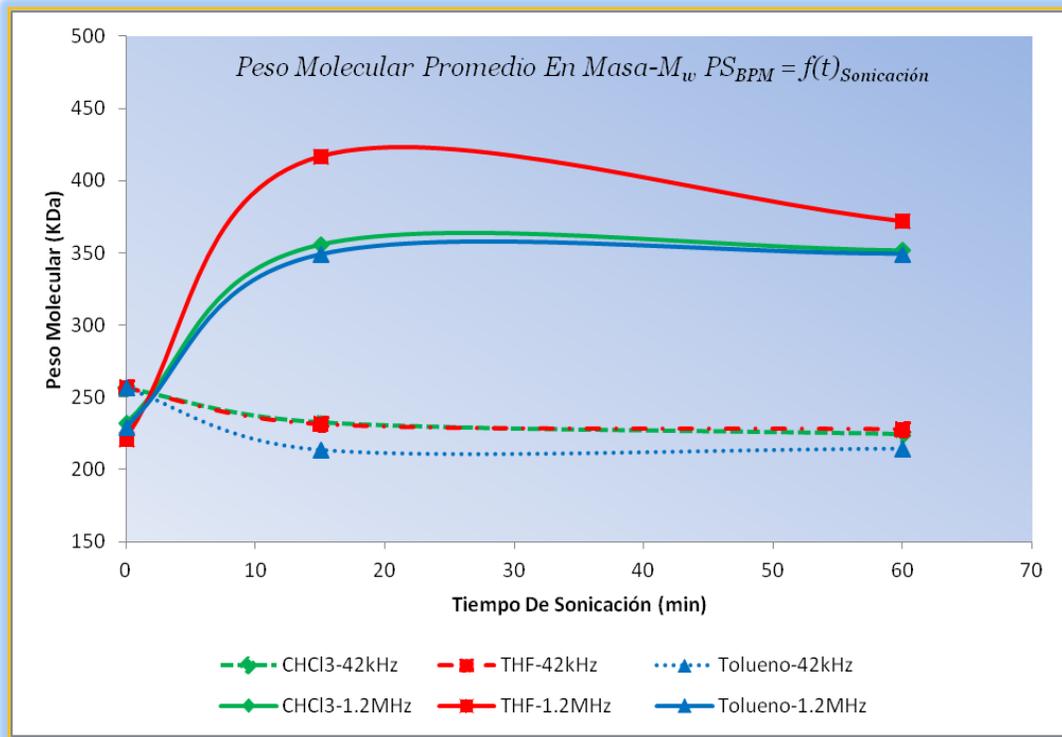


Gráfico 4.55 "Efecto de Diferentes Intensidades de Estrés Ultrasónico sobre Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} ". Se presentan las curvas de 3 puntos, donde se nota que la baja frecuencia fomenta la disminución del *Peso Molecular Promedio en Masa M_w* , mientras que a alta frecuencia ocurre el efecto contrario.

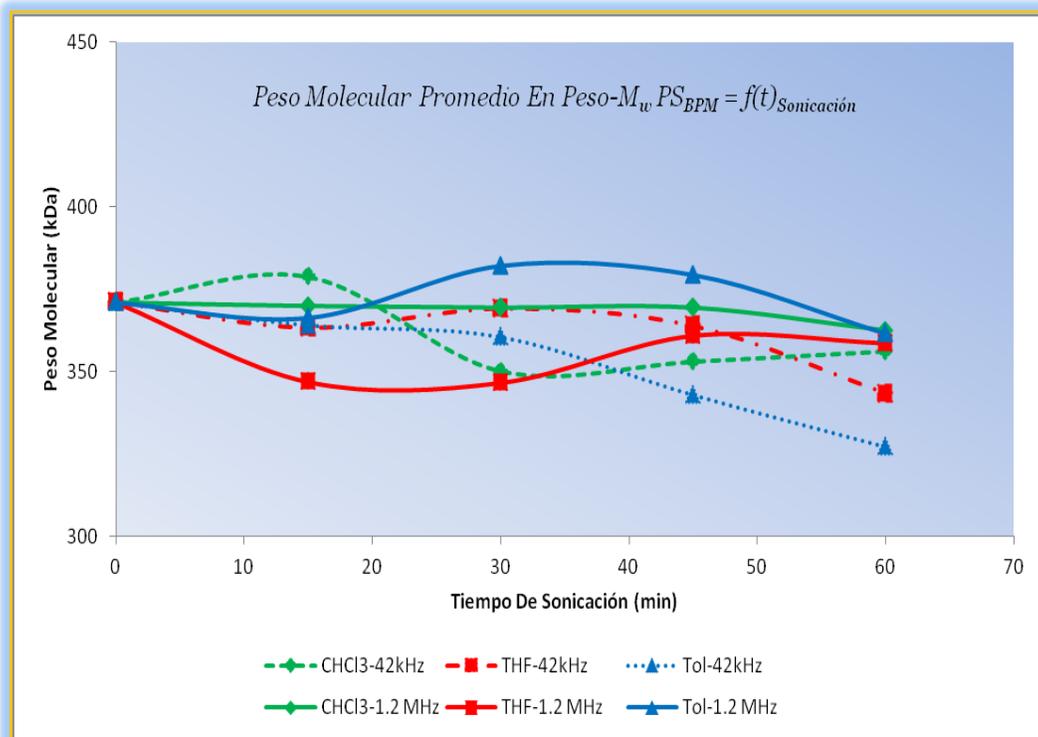


Gráfico 4.56 "Efecto de Diferentes Intensidades de Estrés Ultrasónico sobre Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} ". Se presentan las curvas de 5 puntos, donde se nota que existen puntos intermedios donde ocurren aumentos y disminuciones del *Peso Molecular Promedio en Masa M_w* , para ambas frecuencias.

4.55) manifiestan un aparente aumento del peso molecular a la frecuencia de 1.2 MHz (líneas continuas) y en contraste a baja frecuencia parece existir una degradación. Contrariamente, el Gráfico 4.56, que muestra las curvas de 5 puntos, demuestra que durante los intervalos de 15 minutos, existen puntos intermedios de disminución y aumento del peso molecular, que depende del solvente y de la frecuencia. Para este caso, el tolueno parece ser el solvente que fomenta la mayor degradación a los 60 min y a una frecuencia de 42 kHz, y en cambio favorece el aumento más significativo de peso molecular a los 30 min y a una frecuencia ultrasónica de 1.2 MHz.

Ahora que ya ha observado someramente el comportamiento degradativo del *PS_{BPM}* para ambas frecuencias ultrasónicas; compete el análisis y en las mismas condiciones, para los sistemas de *Poliestireno de Alto Peso Molecular (PS_{APM})*. En la Tabla 4.14 se presentan los pesos moleculares de los sistemas de la Serie 5 de *PS_{APM}* sometidos a 42 kHz. Observará que en este caso se produce un aumento de los pesos moleculares tanto para los sistemas de *CHCl₃* y *THF*, mientras que el *Tol* tiene un comportamiento que tendió a generar la disminución. Los Gráficos 4.15, 4.16 y 4.17 dan muestra del hecho ocurrido. Para el caso de los sistemas de la Serie 6 que se hubieron puesto bajo los efectos de una intensidad de 1.2 MHz (Tabla 4.15), las tendencias generales ejemplifican que los pesos moleculares sufrieron un aumento en todos los tipos de pesos moleculares (a excepción del \bar{M}_n para los sistemas de *Tol*). Una vez más, estos comportamientos podrá verlos reflejados en los Gráficos 4.18, 4.19 y 4.20, donde encontrará las curvas de 3 puntos correspondientes al \bar{M}_n , \bar{M}_w y \bar{M}_p del *PS_{APM}*.

Aunado a lo anterior, las primeras curvas de 5 puntos relacionadas a un estrés ultrasónico de 42 kHz se representan en los Gráficos 4.21, 4.22 y 4.23, para la muestra de *PS_{APM}*. Justo en ellas se reitera un comportamiento periódico y sinusoidal que revela aumentos y disminuciones de los pesos moleculares tanto a los primeros 15 min y a los 45 min, principalmente para las sistemas de *PS_{APM}* disueltos en *Tol*. Los datos del comportamiento de los cambios de todos los pesos

moleculares para la Serie 7, que acaba de ser descrita, se condensan en la Tabla 4.16.

Finalmente, la Serie 8 (Tabla 4.17), también de PS_{APM} , pero sujeta a los efectos de 1.2 MHz de estrés ultrasónico, se caracteriza por una disminución drástica del peso molecular, acompañada de ligeros incrementos en tiempos posteriores que culminan con la *cuasi* igualación del peso molecular inicial, a los 60 min. Los sistemas de $CHCl_3$, son los únicos que aquí presentan un aumento de \bar{M}_n , transcurrida una hora. Observe los Gráficos 4.24, 4.25 y 4.26 para una mayor claridad.

Según lo ocurrido con los sistemas de PS_{APM} , a ambas frecuencias ultrasónicas, el cambio ocurrido y comparativo en el valor de sus pesos moleculares es representado en los Gráficos 4.57 y 4.58, a continuación mostrados.

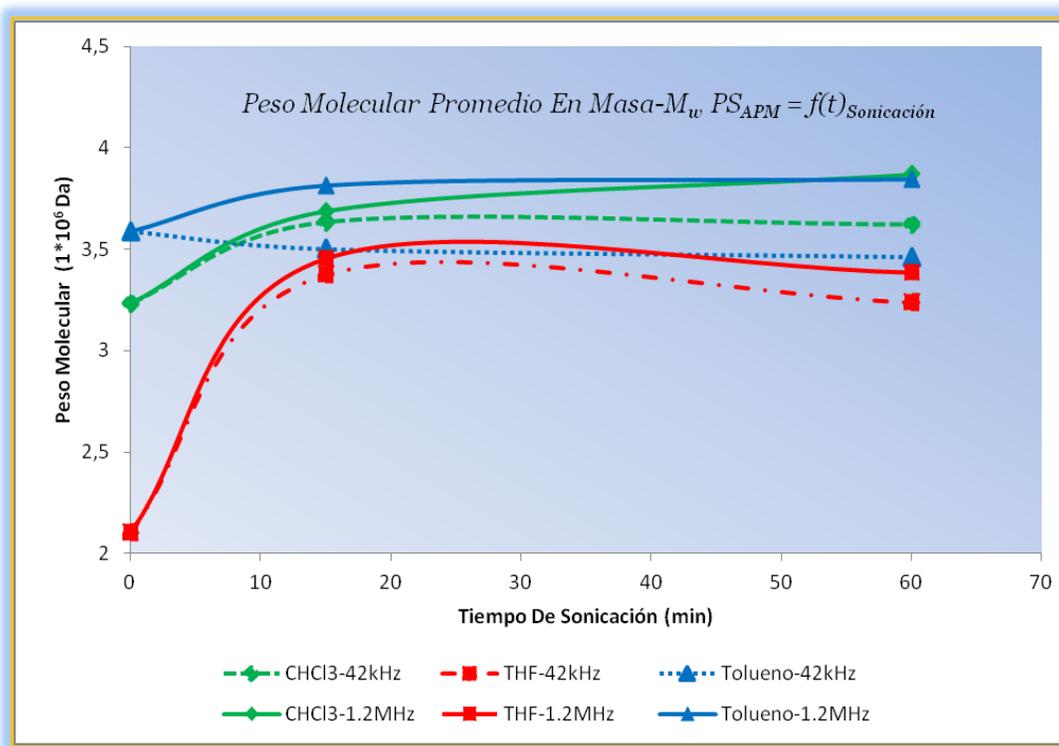


Gráfico 4.57 "Efecto de Diferentes Intensidades de Estrés Ultrasónico sobre Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} ". Se presentan las curvas de 3 puntos, donde se observa que aparentemente, tanto alta y baja frecuencias fomentan el incremento del Peso Molecular Promedio en Masa M_w , manteniéndose casi constante conforme transcurre el tiempo de sonicación.

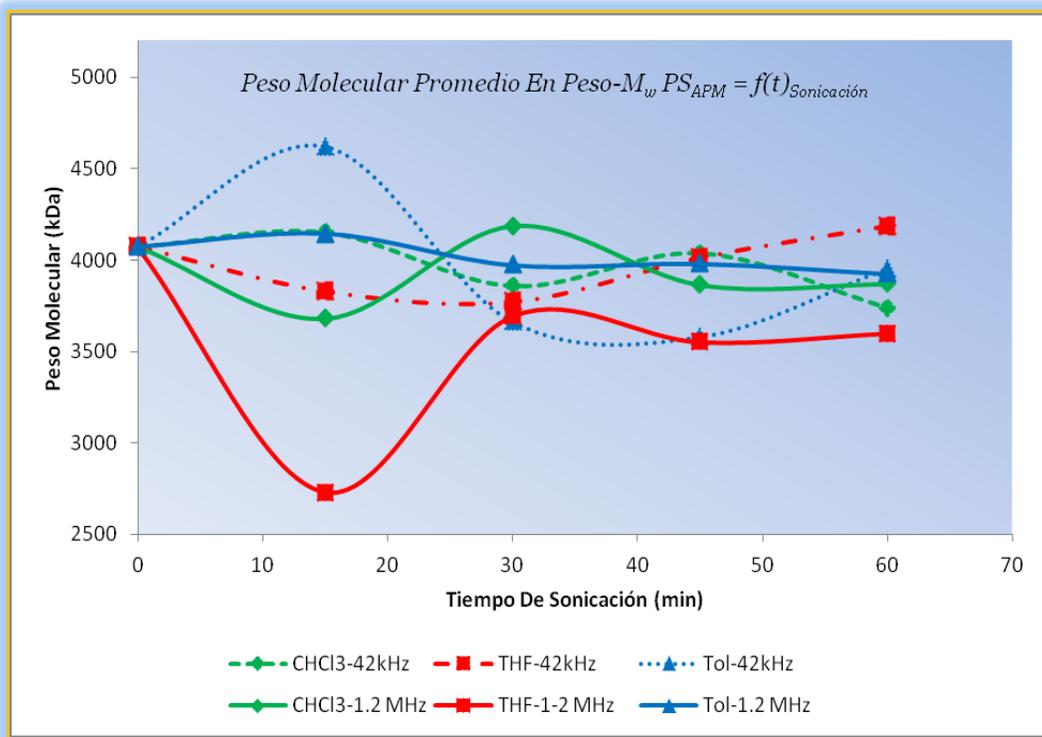


Gráfico 4.58 "Efecto de Diferentes Intensidades de Estrés Ultrasónico sobre Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{BPM} ". Se presentan las curvas de 5 puntos, donde se nota que existen puntos intermedios donde ocurren aumentos y disminuciones del *Peso Molecular Promedio en Masa M_w* , para ambas frecuencias.

Tales gráficos, permiten vislumbrar de manera más certera los comportamientos, en cuanto a degradación se refiere, de los pesos moleculares. A semejanza de lo ocurrido con las muestras de PS_{BPM} , las curvas de los sistemas de PS_{APM} que muestran sólo 3 puntos (Gráfico 4.57), representan una tendencia que podría considerarse como "regular" y de incremento del peso molecular (comportamiento inverso al de las muestras de PS_{BPM} , las cuales son la evidencia de una aparente disminución). No obstante, *a simili*, el proceder "degradativo" puesto de manifiesto en el Gráfico 4.58, reafirma que este proceso, involucra plenamente un mecanismo de escisión-regeneración, que presenta periodicidad y que provoca disminuciones (o aumentos) de los pesos moleculares en tiempos no necesariamente largos, ya que no es absolutamente necesario esperar 60 min (como en el caso de esta investigación), para degradar las cadenas poliméricas al máximo (Observe la curva de **THF-1.2 MHz**, a los 15

min, en el Gráfico 4.58). Lo que deja de manifiesto, la posibilidad de obtener una amplia variedad de polímeros “estándares” de diversos pesos moleculares.

Por último, para cerrar este apartado que ha versado sobre el análisis de las pruebas de degradación, es necesario decir que, una vez que se observó la eficiencia del estrés ultrasónico para provocar cambios en los pesos moleculares y que es una prueba fehaciente de la ruptura de las cadenas poliméricas, el procedimiento realizado con las muestras de **PS** fue también aplicado a muestras de *Polimetilmetacrilato (PMMA)*, aunque para sistemas de 5 puntos únicamente. La Tabla 4.18, corresponde a la Serie 9 de **PMMA**, en la cual se concentran los valores de pesos moleculares obtenidos para los 4 tiempos de estrés ultrasónico y para un tiempo cero. Si por ejemplo, fija su atención en el sistema **PMMA_{BPM}-CHCl₃-0-S9**, notará que el \bar{M}_n de éste, equivale a 94,808 Da y que es similar al orden en peso molecular a aquel del **PS_{BPM}** ($\approx 100,000$ Da), es por ello, que a esta muestra de **PMMA** se le hubo designado como *Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular (PMMA_{BPM})*.

El comportamiento general del **PMMA_{BPM}**, a una intensidad de 42 kHz, presenta ligeras alzas (máximo del 10%) en solventes tales como **CHCl₃** y **Tol**. En el caso del **THF**, a partir de los 45 min, se presenta una disminución progresiva del peso molecular que alcanza casi el 60% de degradación con respecto al peso molecular inicial, esto puede notarlo y corroborarlo en los Gráficos 4.27, 4.28 y 4.29 en la sección de resultados.

Un fenómeno un tanto diferente, ocurre con la Serie 10 (Tabla 4.19), donde yacen los pesos moleculares del **PMMA_{BPM}** afectado por una intensidad de 1.2 MHz. *Grosso modo*, se observa la manifestación de incrementos a los primeros 15 min, tanto en los sistemas disueltos en **THF** y **Tol**, y en cambio una ínfima disminución en los sistemas de **CHCl₃**, para el mismo tiempo. Una vez que hubo transcurrido una hora, dese cuenta que los sistemas de **CHCl₃** y de **THF**, propician un aumento de pesos moleculares en el polímero, a diferencia del sistema de **Tol** que ocasiona una disminución que alcanza casi el mismo peso molecular inicial (Gráficos 4.30,

4.31 y 4.32). Al igual que la comparación realizada con las muestras de **PS**, el Gráfico 4.59, adjunto aquí abajo, muestra de forma más explícita el comportamiento degradativo de los sistemas de **PMMA_{BPM}**.

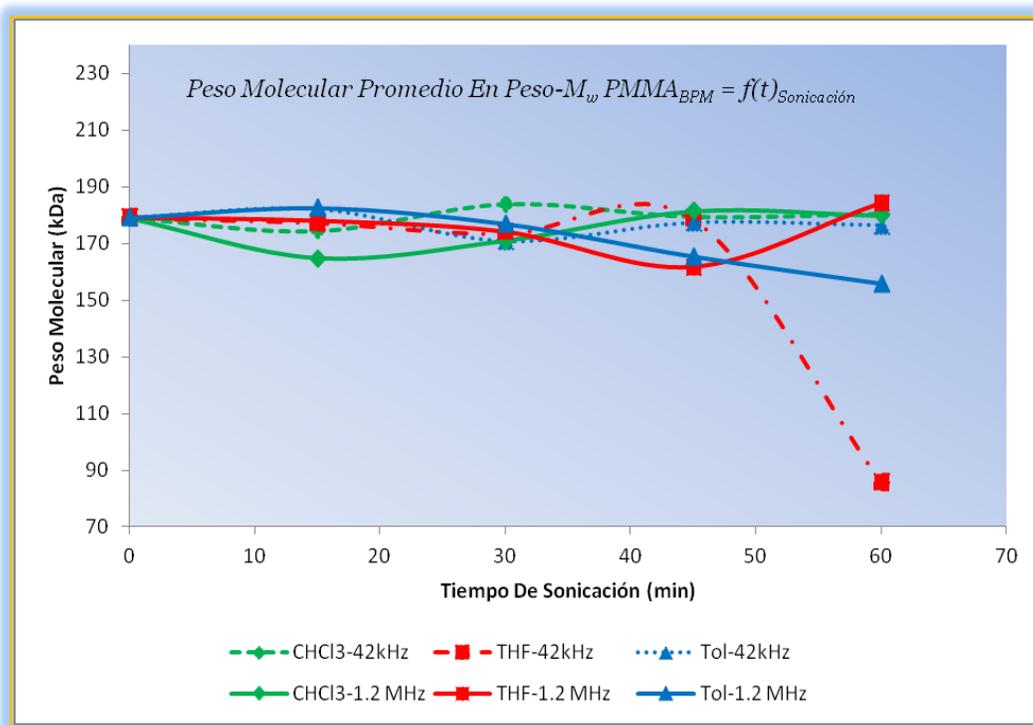


Gráfico 4.59 "Efecto de Diferentes Intensidades de Estrés Ultrasónico sobre Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular $PMMA_{BPM}$ ". Se presentan las curvas de 5 puntos, donde se nota que existen puntos intermedios donde ocurren ligeros aumentos y disminuciones del *Peso Molecular Promedio en Masa M_w* , para ambas frecuencias.

Con la culminación de este proceso experimental cromatográfico, se demostró, la existencia de efectos degradativos en los polímeros y al mismo tiempo se encontró que las escisiones resultantes del estrés ultrasónico, no únicamente generan disminuciones de pesos moleculares, sino inclusive un aumento de éstos. Se conoce, según lo estudiado en el capítulo 1, que los efectos solvodinámicos ocurridos en solución durante las etapas de cavitación provocan los diferentes comportamientos que se han mostrado, sin embargo, una justificación de ellos será descrita en la siguiente sección.

4.5.0.- ω Resultados- Pruebas Ultrasónicas de Copolimerización ω

- Tabla 4.20 "Sistemas de Poliestireno y Polimetilmetacrilato para las Pruebas Ultrasónicas de Copolimerización". A 1.2 MHz durante 90 min, en soluciones de CHCl_3 . (Siendo los Pesos Moleculares Promedio en Masa M_n iniciales para cada homopolímero: $PS_{BPM} \rightarrow 139,941$ Da, $PS_{APM} \rightarrow 1,085,436$ Da, $PMMA_{BPM} \rightarrow 94,808$ Da).

Sistema	M_n (Da)	M_w (Da)	M_z (Da)	MP (Da)	IP
PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -25/75	108,906	189,051	309,610	161,393	1.736
PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -50/50	143,047	355,624	774,711	233,668	2.486
PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -72/25	132,965	359,482	789,145	242,668	2.704
PS_{APM} - $PMMA_{BPM}$ -25/100	2,512,066	4,834,431	8,737,949	4,163,718	1.924
PS_{APM} - $PMMA_{BPM}$ -100/25	1,815,498	4,501,888	8,880,710	3,466,333	2.480

4.5.1.- ϕ Análisis de Resultados- Pruebas Ultrasónicas de Copolimerización- Caracterización ϕ

Tan pronto como se hubieron corroborado los efectos degradativos del

estrés ultrasónico sobre las muestras poliméricas de **PS** y **PMMA**, fue realizado un proceso ultrasónico que favoreciera la copolimerización de las muestras con el motivo de buscar aplicaciones potenciales a tal fenómeno. Con la finalidad de esclarecer lo anterior, dirijase a la Tabla 4.20 en donde se encuentran los datos de las mezclas (Ilustración 4.8) y Pesos Moleculares Promedio en Número \bar{M}_n ,



Ilustración 4.8 "Copolímeros Formados con PS_{BPM} y $PMMA_{BPM}$ ". Mezclas 25/75, 50/50 y 75/25 sometidas a 90 min de estrés ultrasónico a 1.2 MHz.

iniciales, de los polímeros empleados y puestos bajo irradiación ultrasónica a 1.2 MHz durante 90 min. Tras el análisis cromatográfico se pudo observar, en el caso de las mezclas PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$, una única distribución Gaussiana, que era la prueba fidedigna de la presencia de un solo tipo de copolímero. Cabe

mencionar, que si presta atención al \bar{M}_n de los copolímeros resultantes, notará que tal peso es un valor intermedio entre los pesos moleculares promedio en número, del PS_{BPM} y del $PMMA_{BPM}$. Por ejemplo, la mezcla PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -25/75, presenta \bar{M}_n 's de los polímeros iniciales, equivalentes a los 139,941 y 94,808 Da, respectivamente, mientras que el \bar{M}_n del copolímero derivado de la mezcla, se determinó con el valor de 108,906 Da. Un hecho semejante ocurrió con la mezcla PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -75/25, la cual reportó un valor de \bar{M}_n igual a los 132,965 Da. En contraste, el sistema PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -50/50, presentó un leve aumento, de aproximadamente 3000 Da, superando así el \bar{M}_n inicial, de aquél del PS_{BPM} . Por otra parte los sistemas que involucraron la mezcla de $PMMA_{BPM}$ y PS_{APM} , manifestaron expresamente la presencia de 4 distribuciones Gaussianas, indicando la posible formación de varios copolímeros, la escasa presencia de cierta especie polimérica dentro de las cadenas o bien, la incapacidad de copolimerización entre ambos polímeros, llevándose a cabo únicamente la degradación y posterior aumento en el \bar{M}_n de cadenas individuales.

Una forma de explicar cómo es posible la formación de copolímeros por

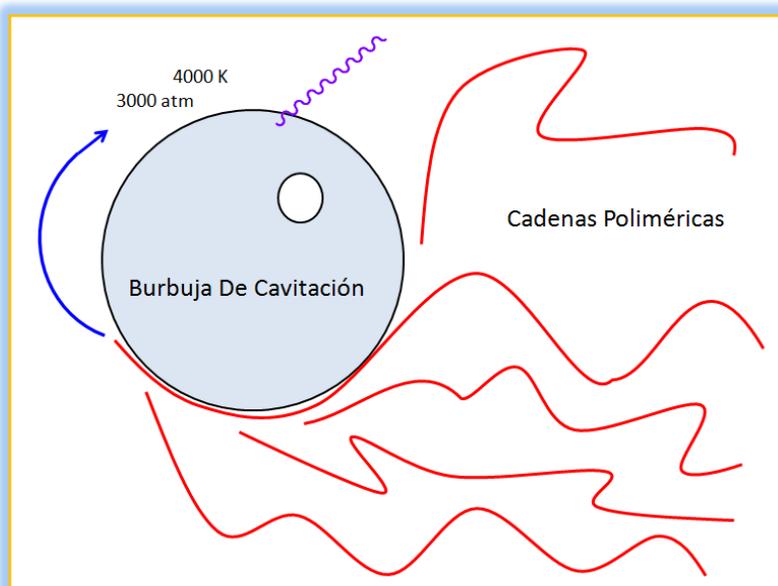


Ilustración 4.9 "Representación de una Burbuja de Cavitación". Durante la ocurrencia de este fenómeno, las cadenas poliméricas son atraídas hacia la superficie de la burbuja y al reventar, se origina la escisión de aquéllas.

medio del empleo del estrés ultrasónico, puede desarrollarse mediante el planteamiento de una teoría derivada de lo dicho en el capítulo 1. Tal y como se expuso, si durante los procesos de compresión y rarefacción las cadenas poliméricas son atraídas hacia la burbuja de cavitación y sobre la superficie de ésta (Ilustración 4.9), la

temperatura y presión alcanzadas dentro de ella, generan la energía suficiente para

activar la ruptura homolítica de un enlace presente en una cadena polimérica, propiciando la formación de radicales libres. Éstos, luego se recombinan en el medio de reacción (solvente), creando cadenas “reformadas” de diferentes tamaños, principalmente de longitudes menores a las de las cadenas iniciales, aunque, como se alegará más adelante, es posible que también aumenten de magnitud. Aplicando la teoría para el entendimiento pleno de lo ocurrido experimentalmente, suponga que en las mezclas, existían cadenas de **PS**, de longitud inicial ι , y asimismo cadenas poliméricas de **PMMA** de tamaño υ (Ilustración 4.10).

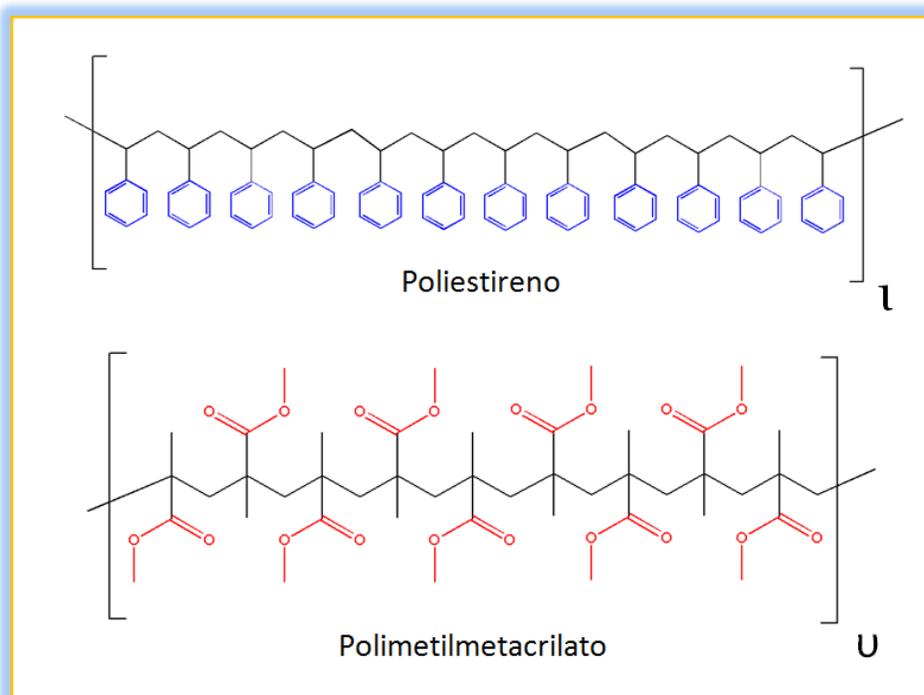


Ilustración 4.10 “Cadenas Poliméricas de Poliestireno (PS) y Polimetilmetacrilato (PMMA)”. Se muestran dos cadenas hipotéticas, una de PS designada como ι y otra de PMMA denominada υ . Ambas, representan un tamaño inicial que será degradado al encontrarse bajo los efectos del estrés ultrasónico.

En el instante en que éstas, comenzaban a ser atraídas hacia la zona de cavitación, se desenrollaban y elongaban sobre la superficie de la burbuja. Cuando ésta última se reventaba, como ya se dijo, la temperatura, presión e incluso fuerza provocada por la aceleración del flujo de solvente en los límites de la esfera, escisionaron (“particionaron”) las cadenas poliméricas, lo que provocó, según la

teoría, dos cadenas iguales (o semejantes) a la mitad de tamaño de aquélla de la cual provienen (Caruso *et al.*, 2009, p. 5764). Así pues, al fragmentarse, de la cadena de **PS** ι , se formaron 2 cadenas radicalarias, θ y κ (Ilustración 4.11), y a la vez ocurrió lo mismo con la cadena de **PMMA**, resultando en otras 2 cadenas τ y φ (Ilustración 4.12).

Posteriormente, si dos de aquellos radicales, dígame τ y κ , reaccionaron entre sí (Ilustración 4.13), dieron como resultado una nueva cadena polimérica ξ , estrictamente definida como un copolímero en bloque. El proceso recién descrito, pudo repetirse una numerosa cantidad de veces durante la aplicación de la irradiación ultrasónica (Ilustración 4.14), por lo que los pesos moleculares finales exhibían una disminución en sus tamaños (Ilustración 4.15) y propiciaron una nueva redistribución Gaussiana de los mismos.

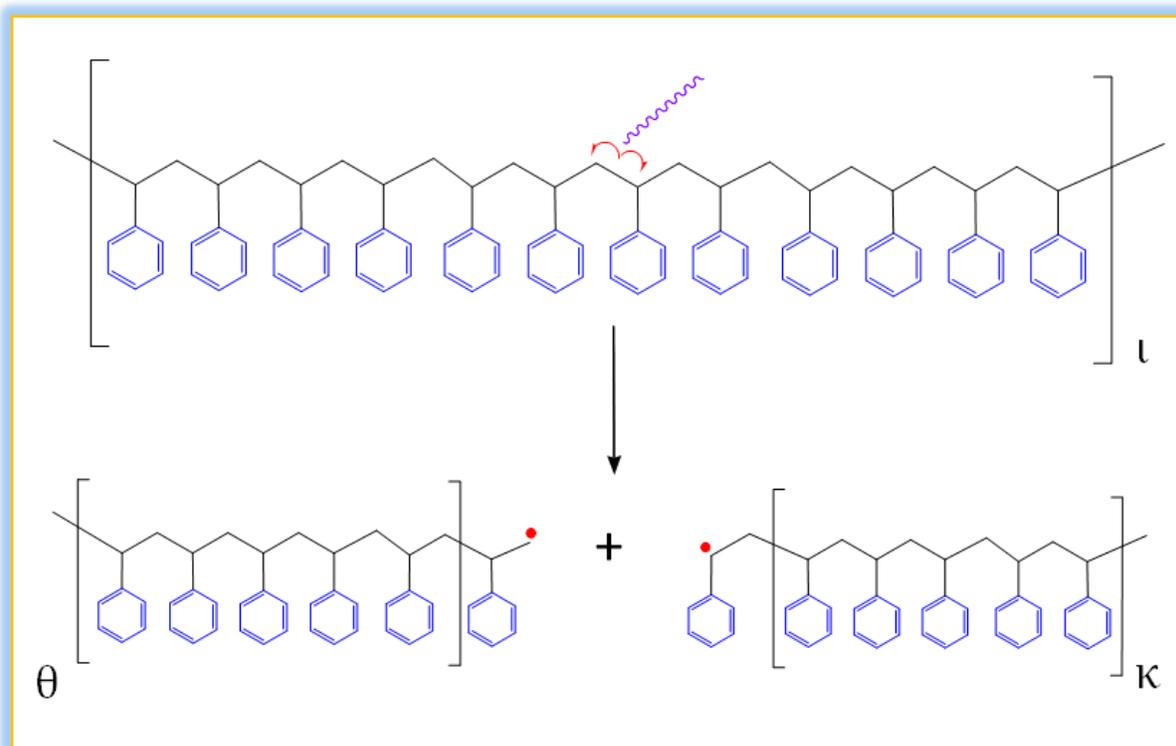


Ilustración 4.11 “Ruptura Homolítica de una Cadena de Poliestireno”. La cadena hipotética ι , de PS, al ser sometida a los efectos del estrés ultrasónico, sufre una escisión que origina 2 nuevas cadenas θ y κ , de naturaleza radicalaria, capaces de reaccionar nuevamente con otra especie química del medio.

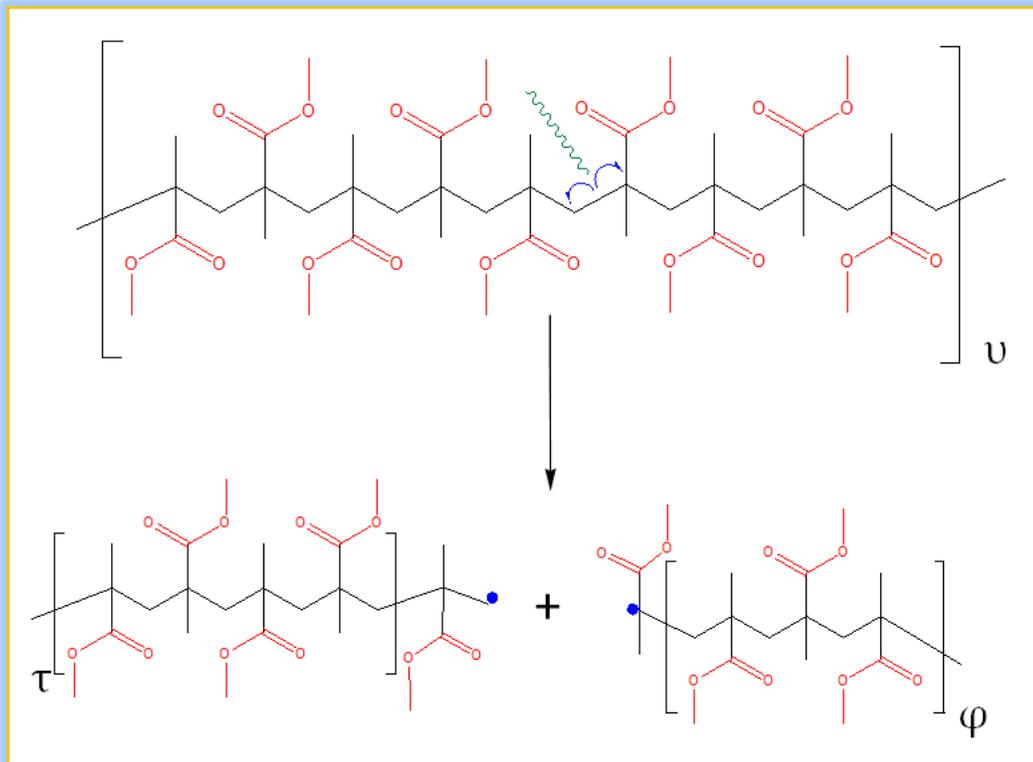


Ilustración 4.12 “Ruptura Homolítica de una Cadena de Polimetilmetacrilato”. La cadena hipotética u , de PMMA, al ser sometida también a los efectos del estrés ultrasónico, sufre una escisión que origina 2 nuevas cadenas τ y ϕ , de naturaleza radicalaria, capaces de reaccionar nuevamente con otra especie química del medio.

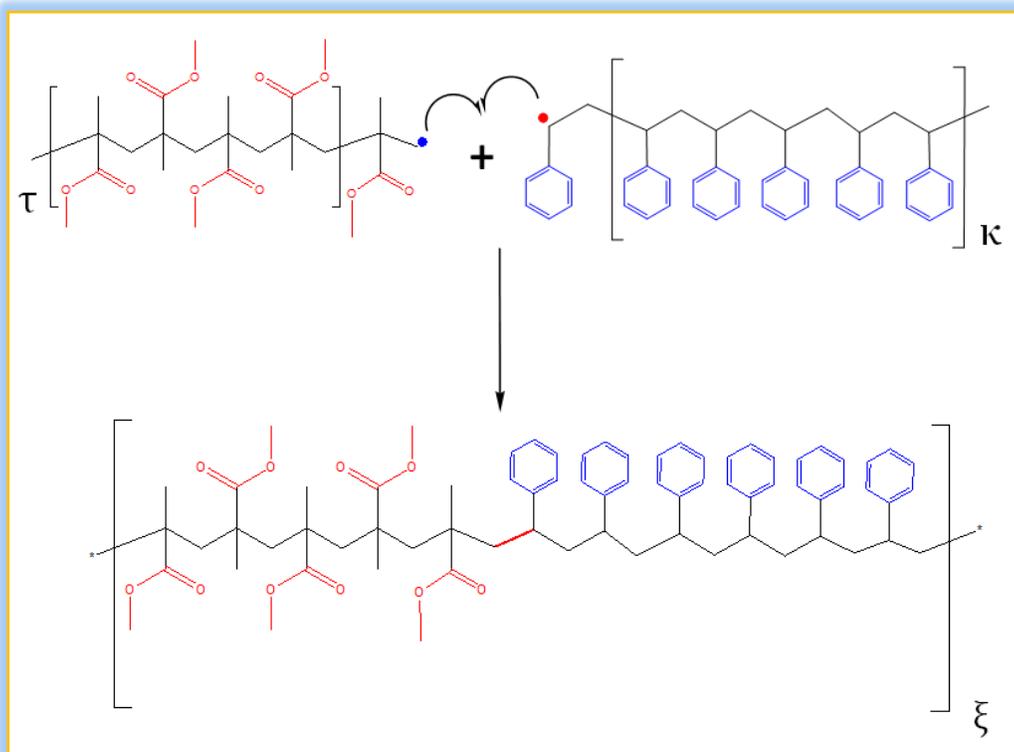


Ilustración 4.13 “Formación de un Copolímero de Bloque por Estrés Ultrasónico”. Si en el medio de reacción, los fragmentos de cadena radicalarios, τ y κ , se unen recombinando sus electrones, se forma entonces un copolímero de bloque con una longitud ξ y de menor tamaño que la cadena polimérica inicial mayor.

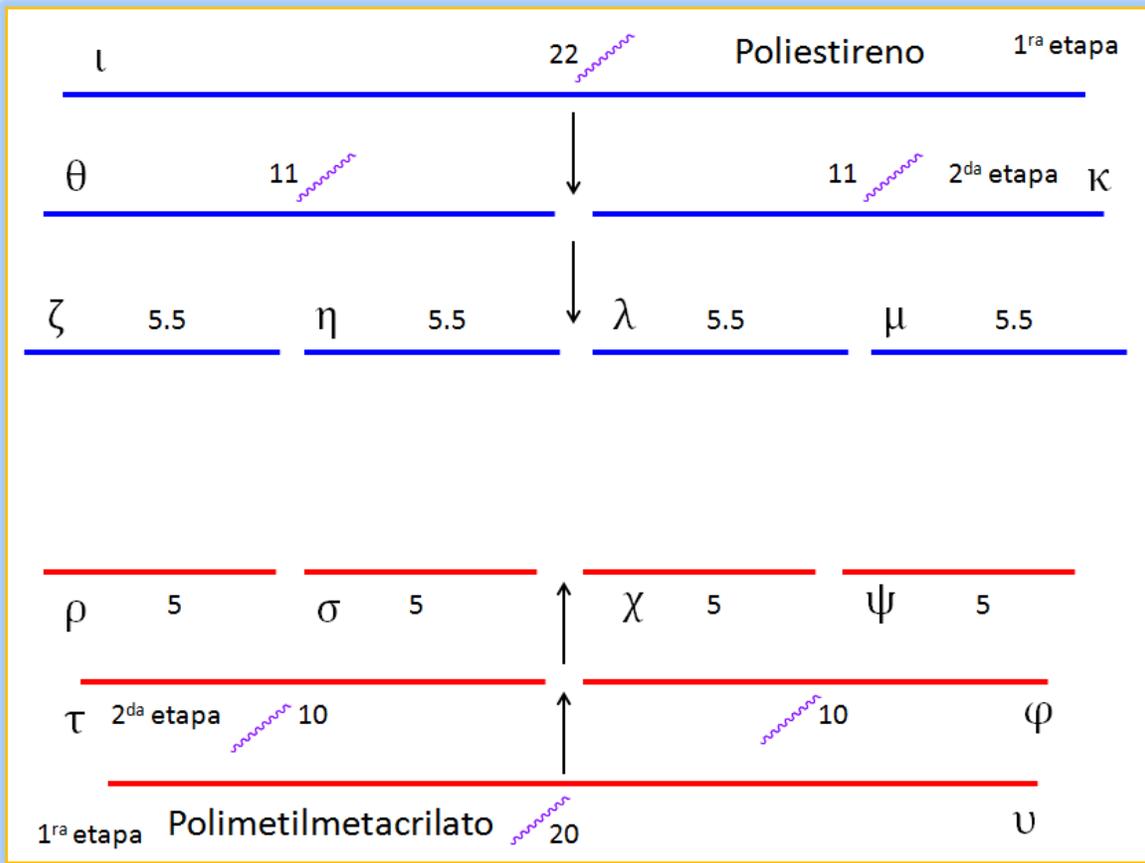


Ilustración 4.14 "Fragmentación de Cadenas Poliméricas". Durante el estrés mecanoquímico, la degradación de una cadena inicial da origen a subcadenas de tamaños inferiores.

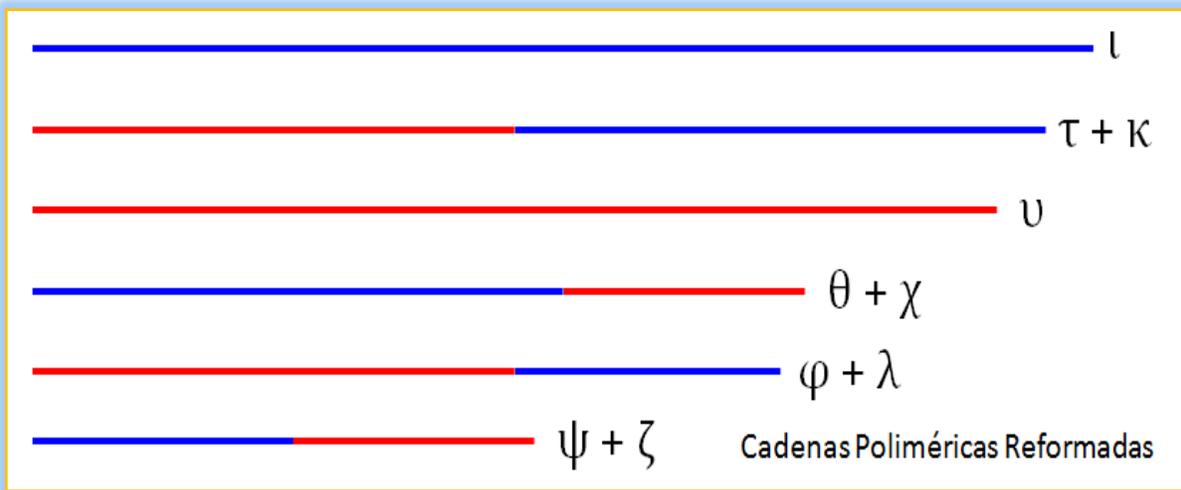


Ilustración 4.15 "Cadenas Poliméricas Reformadas de Poliestireno y Polimetilmetacrilato". La recombinación de los fragmentos generados por la escisión ultrasónica generará cadenas de copolímero de menor tamaño final, que aquél de la cadena primigenia más grande.

Es necesario destacar que, si las cadenas poliméricas sufriesen escisiones homolíticas simétricas en todo momento durante el proceso ultrasónico, tuviesen etapas bien diferenciadas y homogéneas de fragmentación y no existiese un amplio rango de distribuciones de pesos moleculares iniciales, los tamaños finales de las cadenas, tanto en las pruebas de degradación como aquéllas de copolimerización, serían siempre menores con respecto a la dimensión original e irían disminuyendo progresivamente hasta un valor límite de peso molecular, constante (Ilustración 4.16).

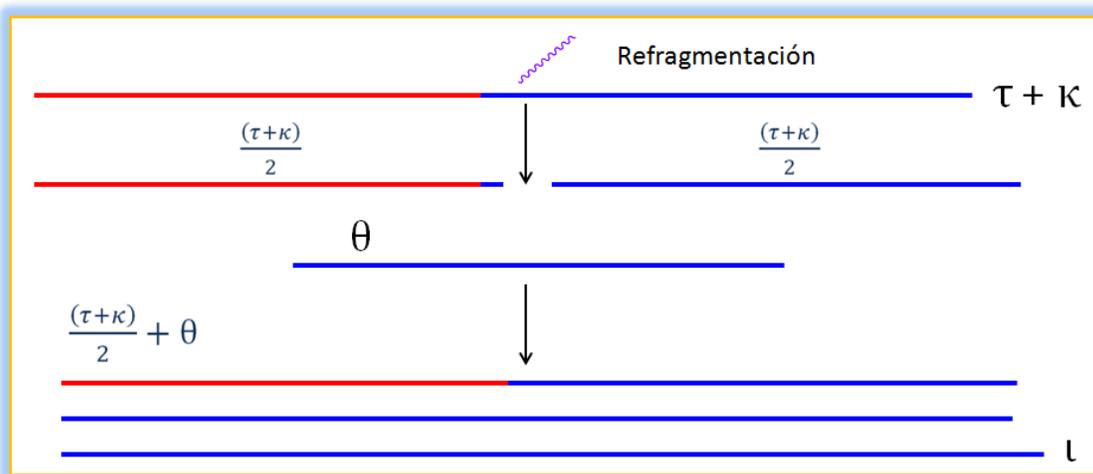


Ilustración 4.16 “Refragmentación de un Copolímero de Bloque”. Si el copolímero, $\tau + \kappa$, sufre una refragmentación para luego unirse con un fragmento θ , se formarán cadenas $[(\tau + \kappa)/2] + \theta$, de longitudes ligeramente menores a la cadena original l .

En contraste, cabe destacar, que el aumento en el peso molecular reportado, puede deberse a dos fenómenos que se proponen a continuación. Primeramente, la formación de intermediarios radicalarios por desproporción (Ilustración 4.17), permitiría la unión entre radicales libres de diferente tamaño (tentativamente κ y τ), dando lugar a la formación de una cadena, llámese Ω , de mayor tamaño a cualquier otra que hubiese formado parte de las cadenas poliméricas, *ab initio* del proceso ultrasónico. Aunado a lo anterior, es factible la generación de especies birradicalarias provenientes de una segunda etapa de estrés ultrasónico y capaces de unirse a otros dos radicales poliméricos de diferente magnitud a través de un mecanismo similar al ya descrito (Ilustración

4.18), siendo éste, el segundo mecanismo posible para la formación de cadenas poliméricas reformadas, *ídem* Ω , de mayor tamaño. De cualquier modo, es presumible que en el caso de las pruebas de copolimerización, el polímero obtenido corresponda a la especie *AB-poli[estireno-*b*-metilmetacrilato]*.

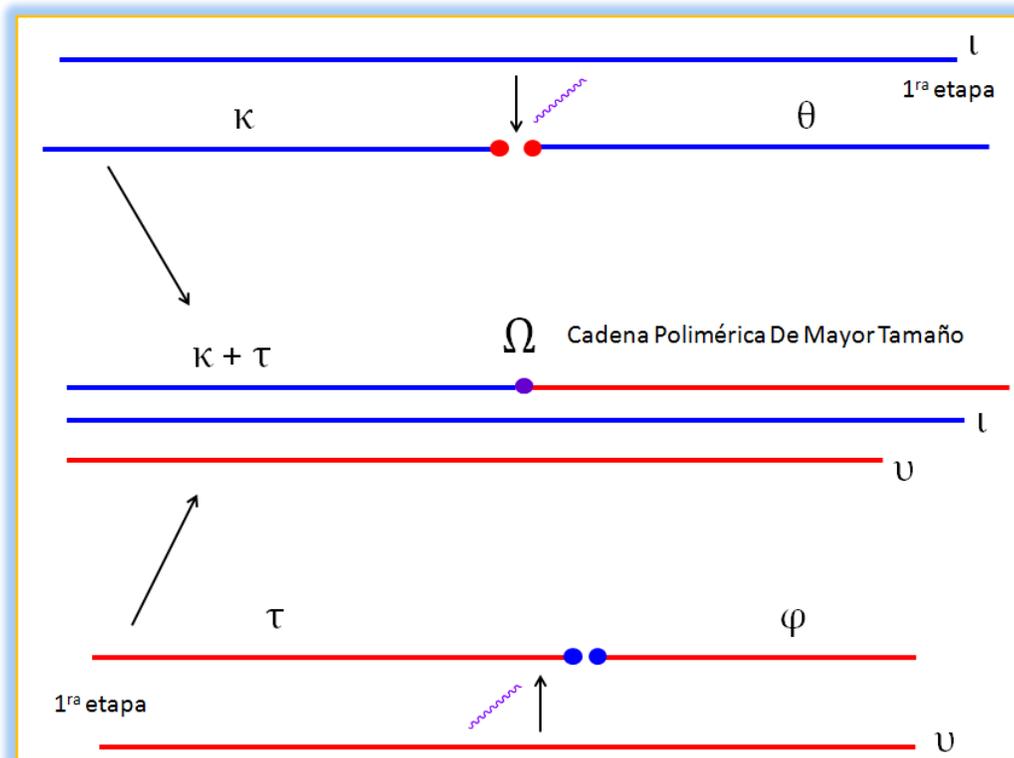


Ilustración 4.17 "Formación de Radicales por Desproporción". Dado el fenómeno de una ruptura homolítica asimétrica de una cadena polimérica inicial u , sería posible que el radical τ derivado de ésta última y de longitud mayor, reaccionara para unirse al radical κ , propiciando la formación de la cadena Ω , de tamaño máximo.

Como se ha podido observar en los resultados de páginas anteriores, el aumento o disminución del peso molecular, permite obtener diversos tipos de pesos poliméricos que bien podrían ser separados y estandarizados para utilizarlos como patrones de calibración, con lo que se reduciría el gasto en la adquisición de los mismos (debido a que un estándar de esta índole ronda entre los \$ 2,000 a 6,000 por cada 250 mg), no obstante es indispensable hallar la forma de controlar y predecir el peso exacto que se desee obtener por medio de la aplicación de una frecuencia de ultrasonido.

Si bien la caracterización por *CETAR*, permitió llegar a dilucidar y corroborar el proceso de degradación y copolimerización que ha venido siendo descrito, también se realizaron pruebas complementarias para validar aún más los resultados obtenidos por cromatografía, como se discutirá más adelante.

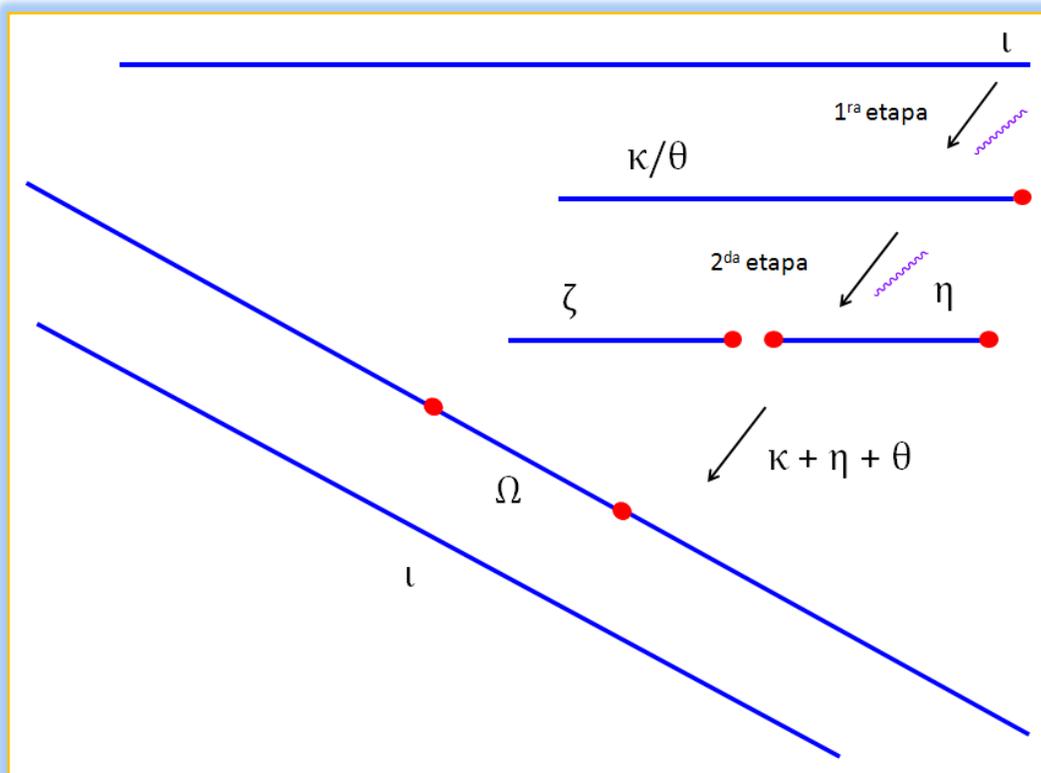


Ilustración 4.18 "Formación de Cadenas Birradicalrias". Si las cadenas poliméricas radicalarias κ y θ , derivadas de una primera etapa de fragmentación vuelven a experimentar una segunda, posiblemente se formará una cadena η , de naturaleza biradicalaria, que pudiere unirse a dos nuevas cadenas radicalarias y así formar una cadena Ω , de tamaño mayor a la cadena original l .

4.6.0.-ω Resultados-Pruebas de Resonancia Magnética Nuclear ω

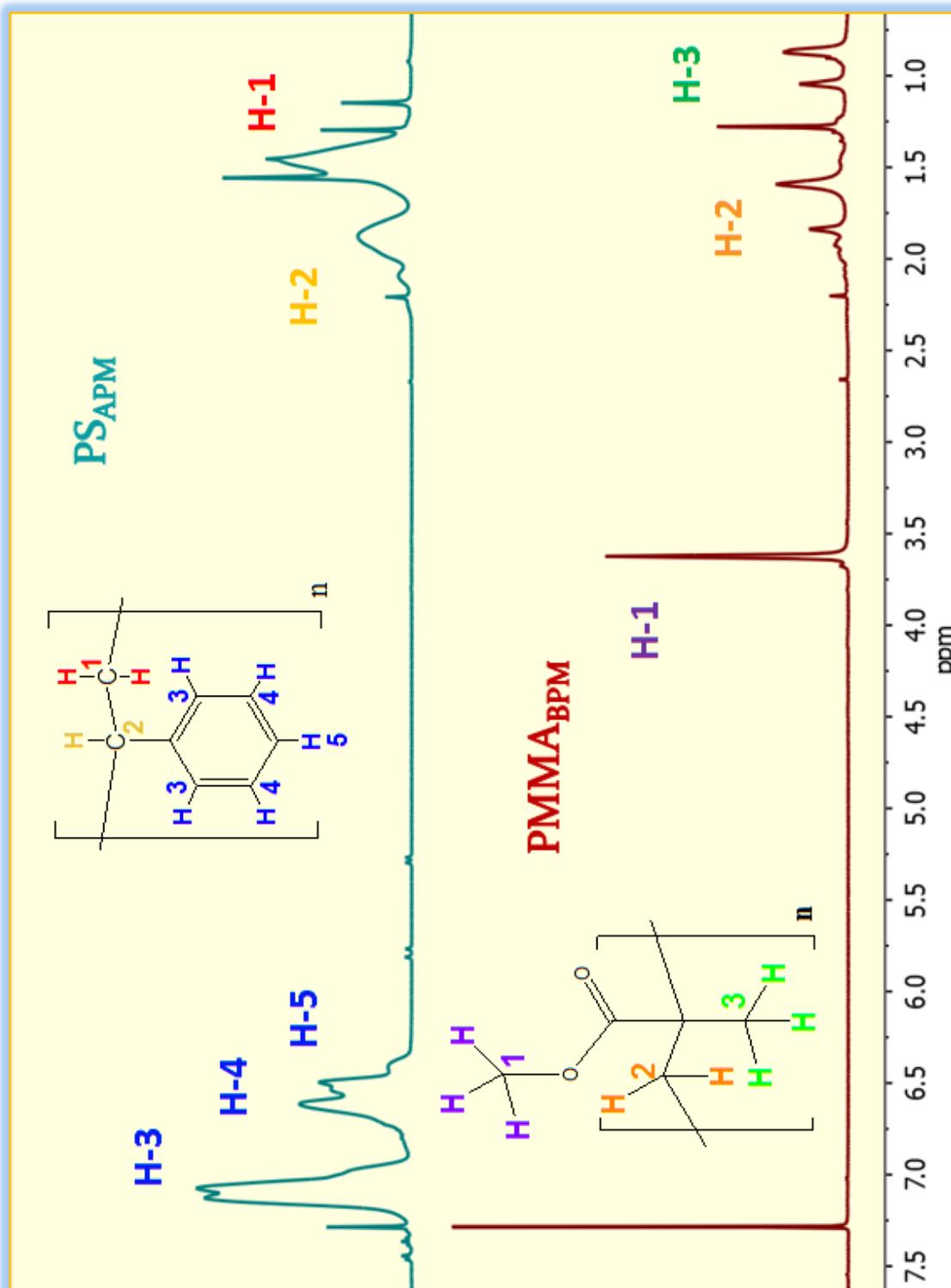


Gráfico 4.33 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón-¹H. Muestras poliméricas individuales de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} y Polimetilmetacrilato PMMA_{BPM}".

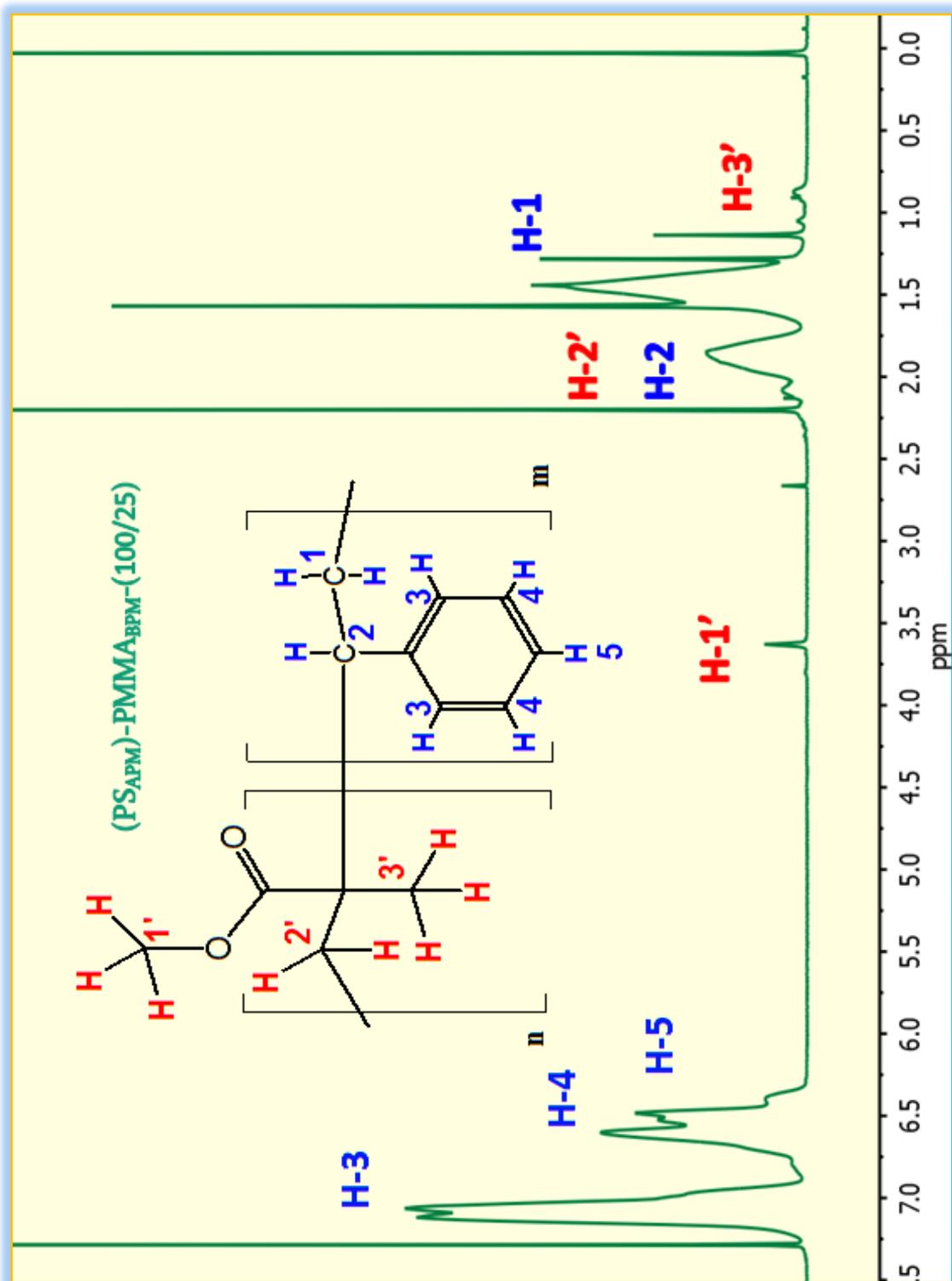


Gráfico 4.34 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón- ^1H . Copolímero sintetizado por Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} y Polimetilmetacrilato PMMA_{BPM}, en proporción 100/25 mg, respectivamente".

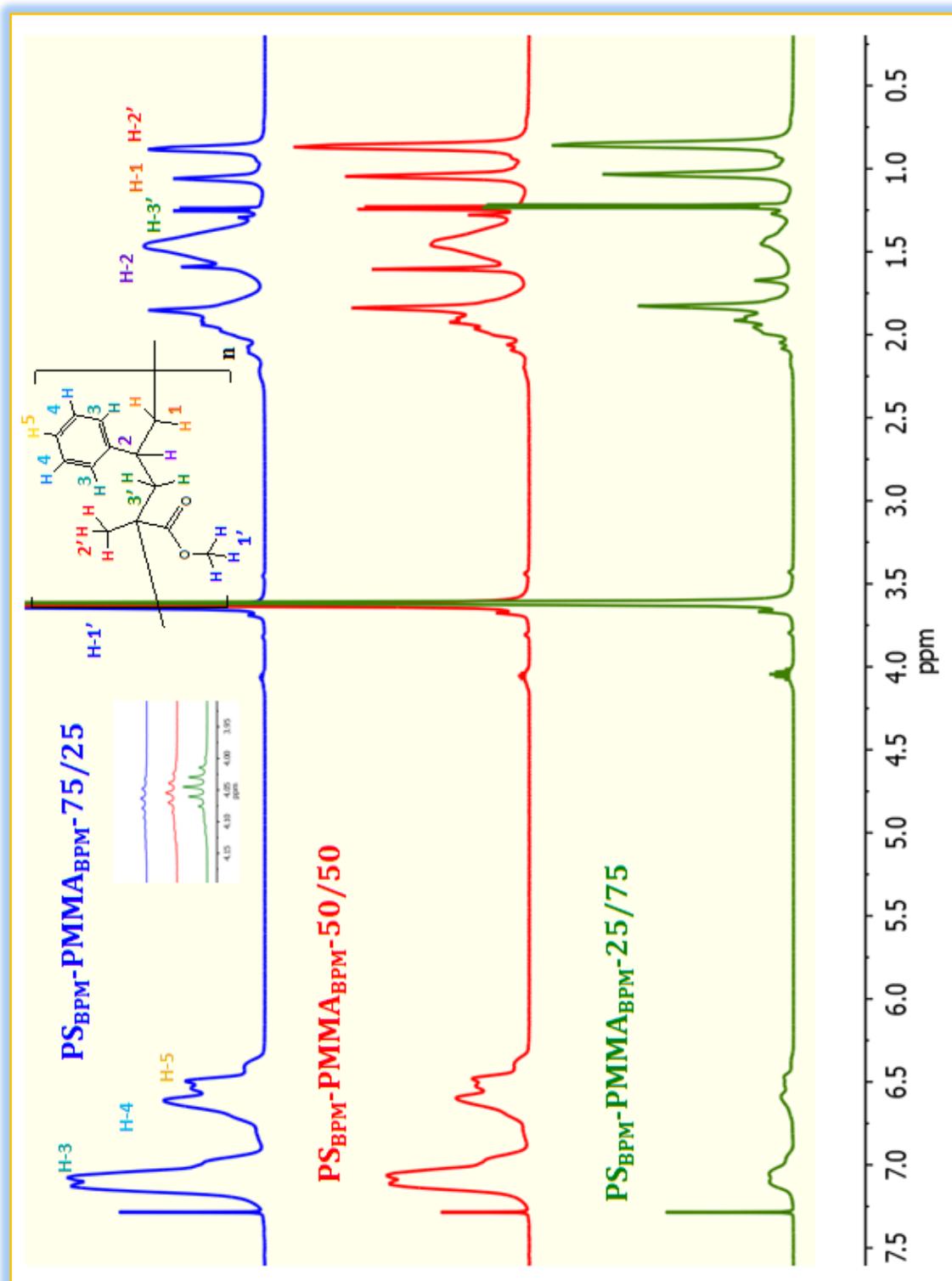


Gráfico 4.35 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón- ^1H . Copolímeros sintetizados por Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} y Polimetilmetacrilato PMMA_{BPM} , en proporciones 75/25, 50/50 y 25/75, respectivamente".

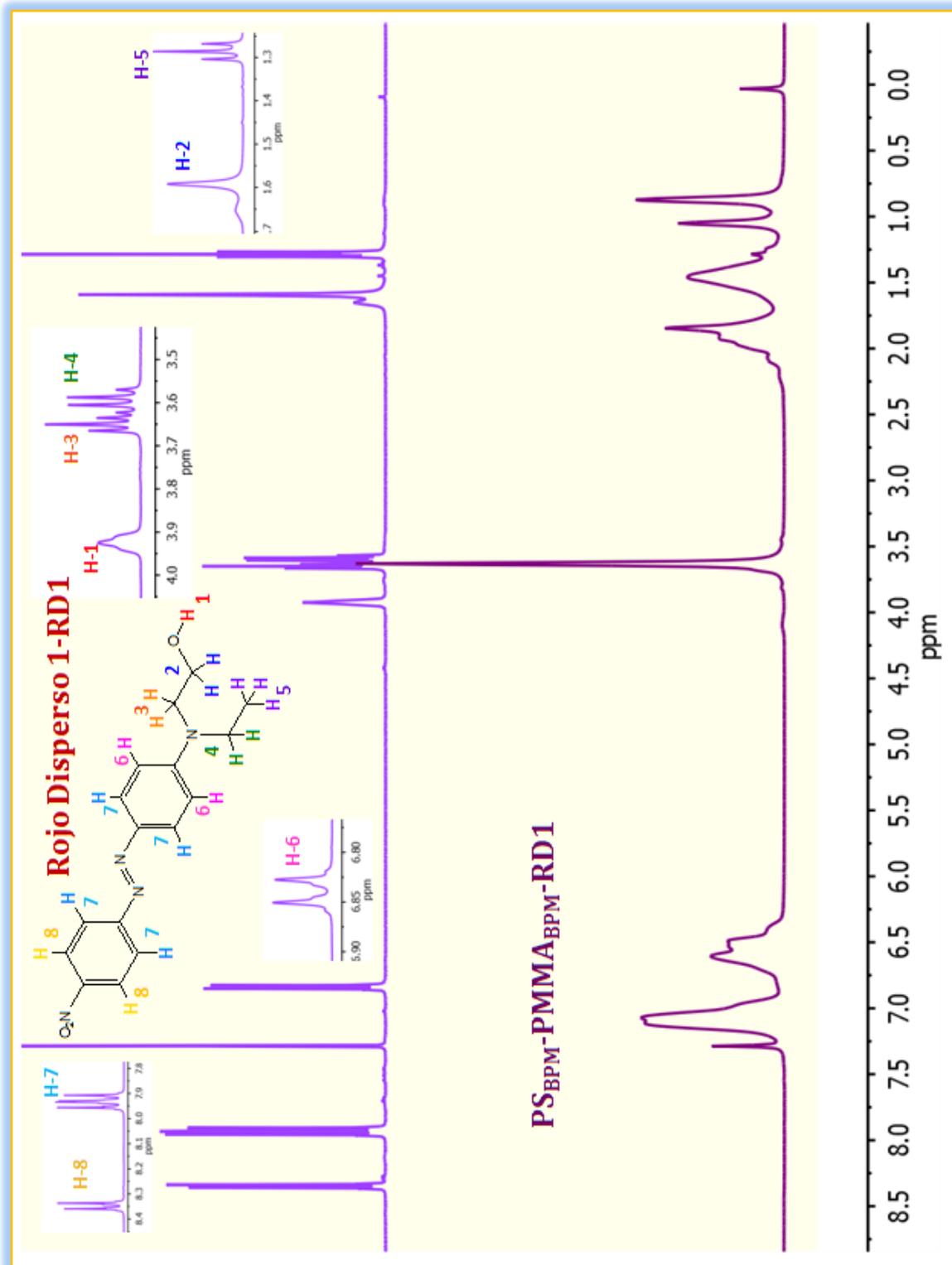


Gráfico 4.36 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón-¹H. Compósito sintetizado por Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}, Polimetilmetacrilato PMMA_{BPM} y colorante Rojo Disperso 1".

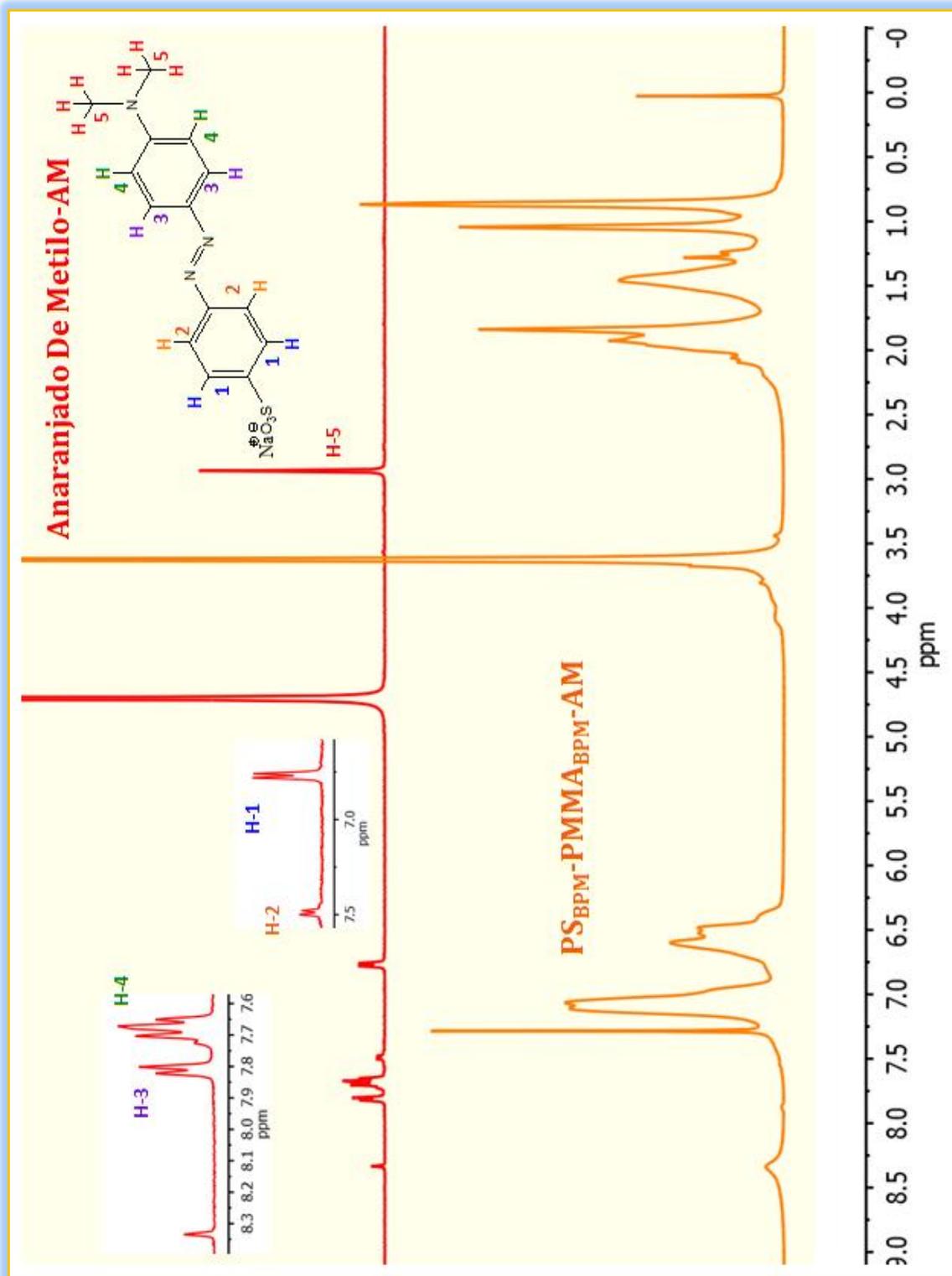


Gráfico 4.37 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón-¹H. Compósito sintetizado por Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM}, Polimetilmetacrilato PMMA_{BPM} y colorante Anaranjado de Metilo".

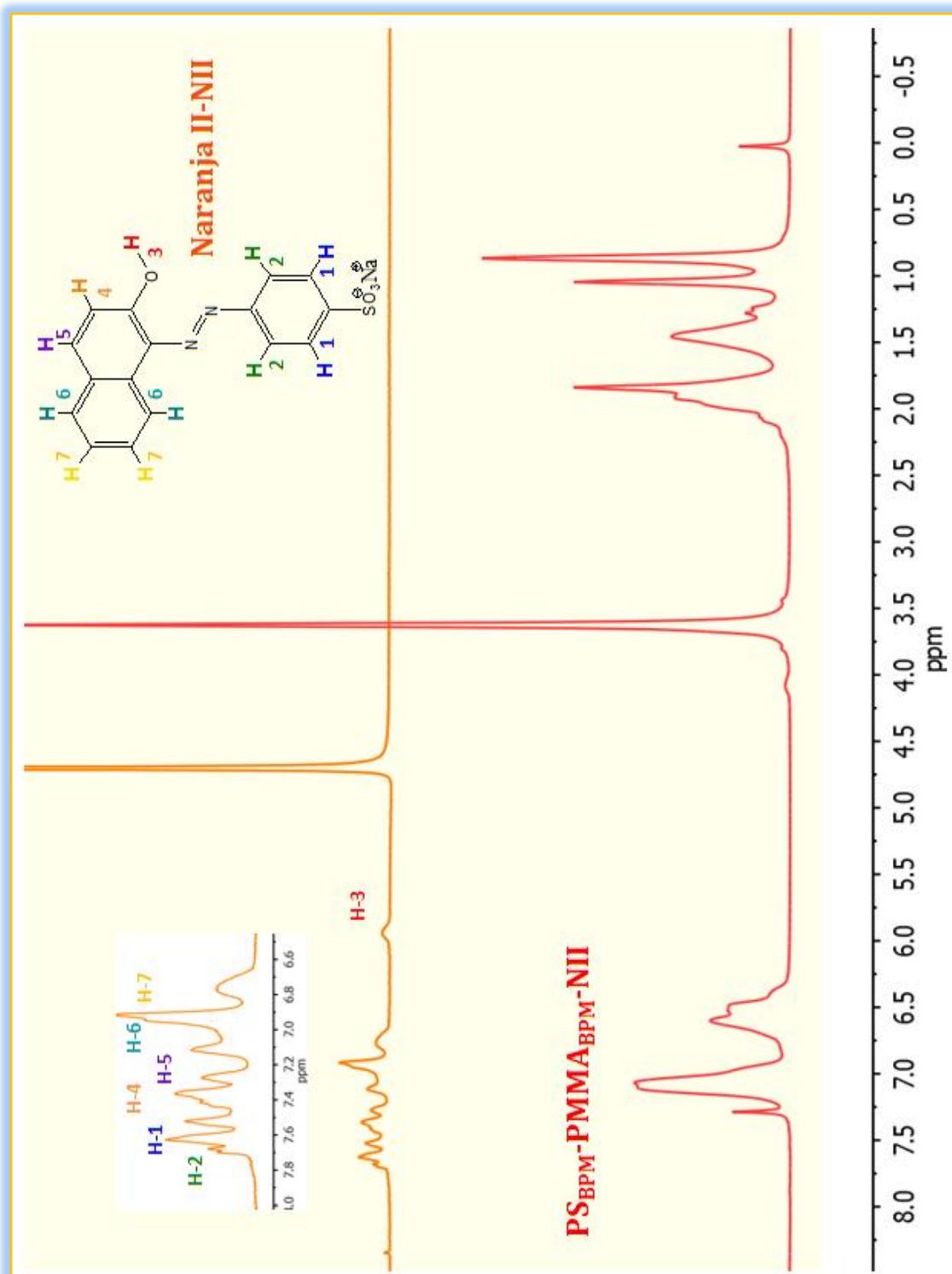


Gráfico 4.38 "Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón- ^1H . Compósito sintetizado por Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} , Polimetilmetacrilato PMMA_{BPM} y colorante Naranja II".

4.6.1.- *ϕ* Análisis de Resultados-Pruebas de Resonancia Magnética Nuclear *ϕ*

Primeraamente, el análisis que trató de corroborar lo ya descrito, fue la obtención de espectros de *Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹H-RMN)* de las muestras de polímeros individuales y de sus copolímeros. Ubíquese en el Gráfico 4.33, en donde se muestran los espectros de una muestra de **PS_{APM}** y de **PMMA_{BPM}**, y su vez, observará la distribución de las señales protónicas en cada caso. Aprecie que, en el caso del **PS**, se observan señales notorias entre los valores de 6 a 7.5 ppm que corresponden a los protones aromáticos y del rango de 1 a 2.5 ppm señales pertenecientes a los protones alifáticos. En contraste, el espectro de **PMMA**, manifiesta un singulete en el valor de 3.6 ppm que representa a los protones del metilo que se une al oxígeno del grupo funcional éster, y entre los valores de 0 a 2 ppm, evidencia las señales correspondientes a los protones alifáticos. Ahora bien, en los Gráficos 4.34 y 4.35, podrá advertir los espectros de los copolímeros sintetizados a las diferentes composiciones. Si analiza a detalle éstos, observe que las señales aromáticas del **PS** y la del singulete presente en el **PMMA** que se encuentra en el valor de 3.6 ppm, son fácilmente distinguibles en los espectros (aunque varían de tamaño según la concentración). Caso contrario ocurre con las señales que se representan a los protones alifáticos de ambos, pues al presentar desplazamientos químicos muy semejantes, existe la superposición de las señales. Estos resultados, no permiten aseverar por sí solos, la unión ni la secuencia de las cadenas poliméricas, ya que de presentarse un enlace entre una cadena de **PMMA** y de **PS**, debería presentarse una señal semejante a un quintuplete (Observe la ampliación de la señal y el protón **H-2** en el Gráfico 4.35) y además la recurrencia de aquél, debería ser significativa para ser detectado y puesto de manifiesto sobre el espectro de **RMN**. El pequeño quintuplete que se observa en la ampliación de la señal, quizá podría representar a esos mínimos enlaces entre los bloques de polímeros pero igualmente podría no tratarse de ello sino de alguna otra especie química presente en la muestra.

4.7.0.- ω Resultados-Análisis Térmico- TGA-DSC ω

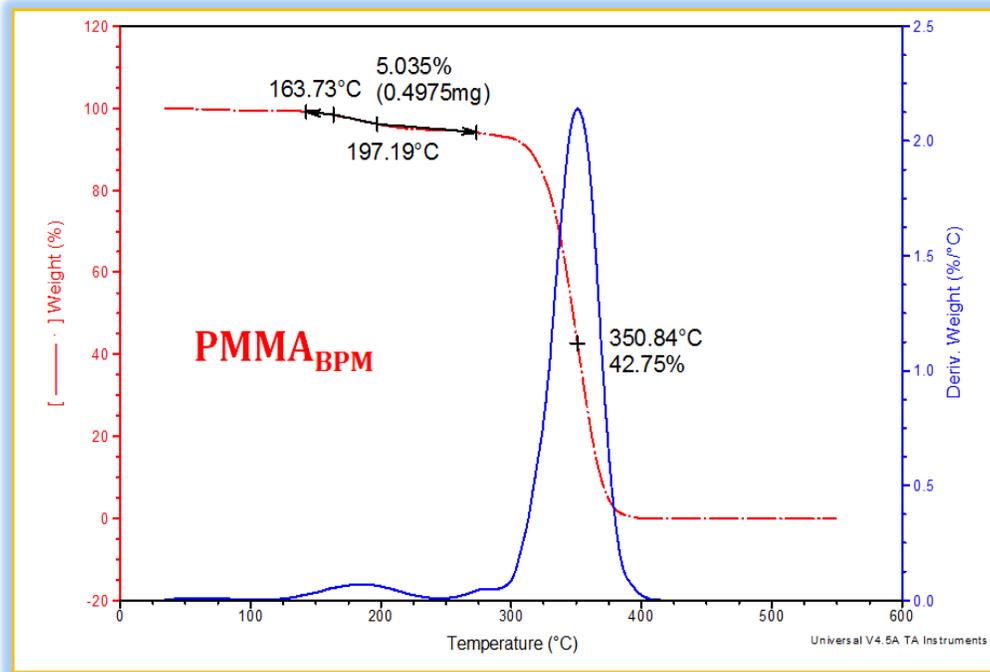


Gráfico 4.39 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM}". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

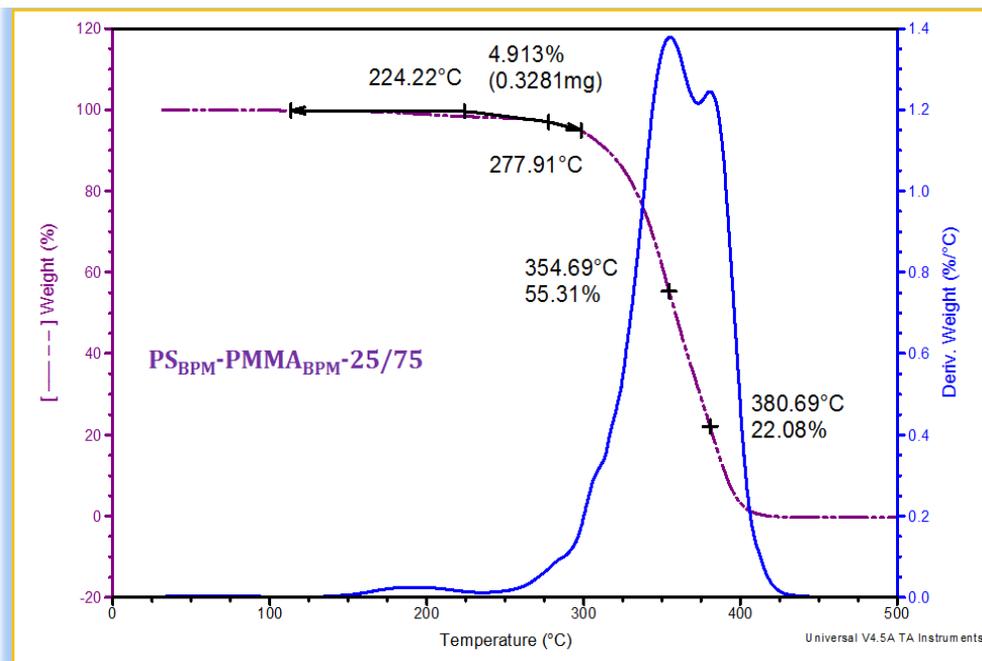


Gráfico 4.40 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Copolímero de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM}. Composición 25 mg/75 mg, respectivamente". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

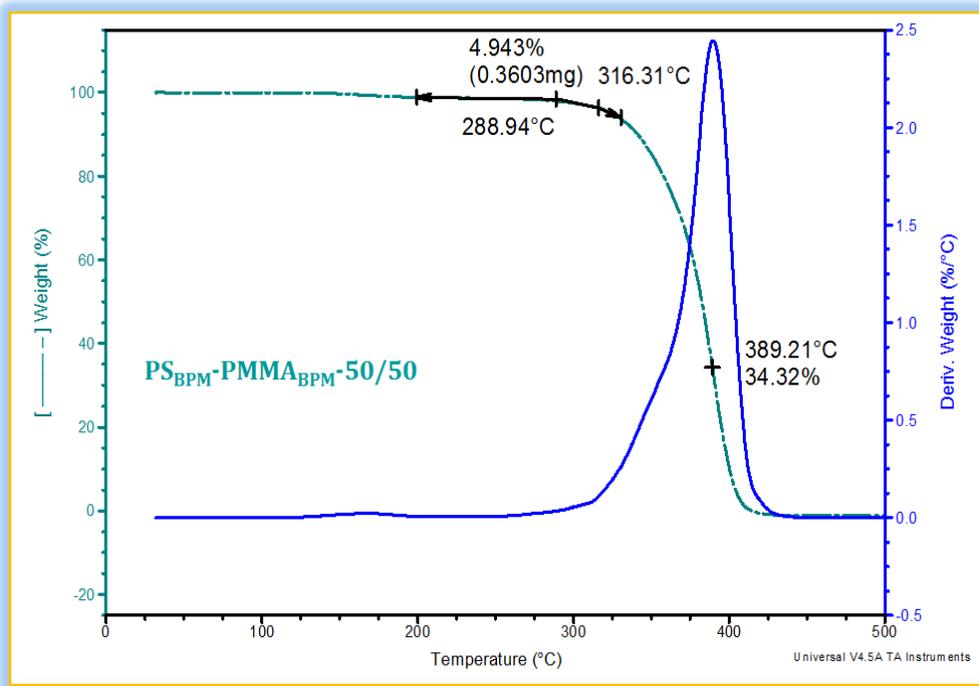


Gráfico 4.41 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Copolímero de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM}. Composición 50 mg/50 mg, respectivamente". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

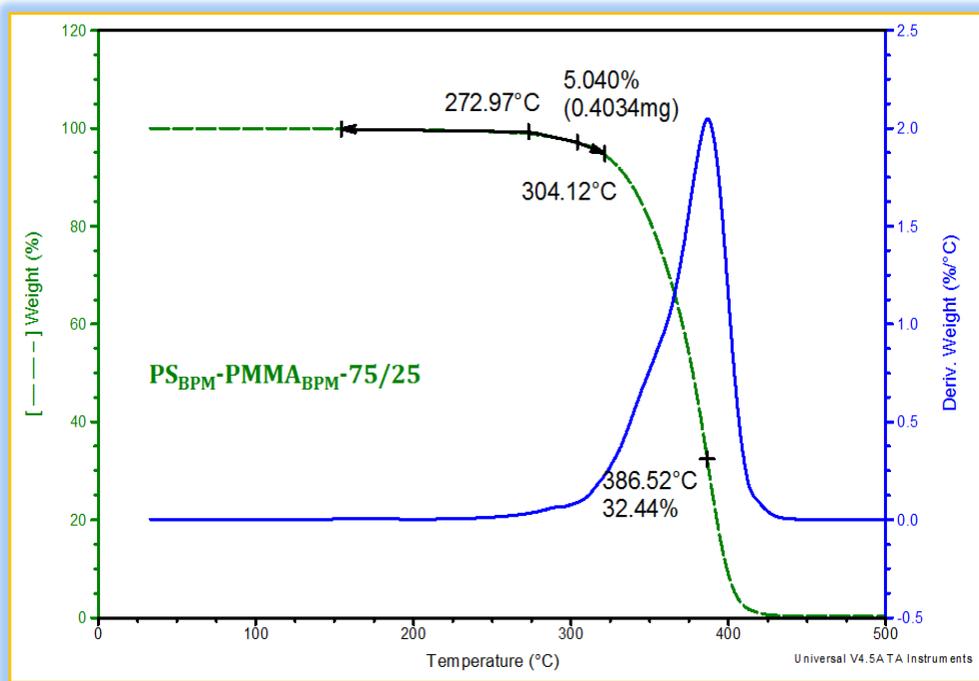


Gráfico 4.42 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Copolímero de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM}. Composición 75 mg/25 mg, respectivamente". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

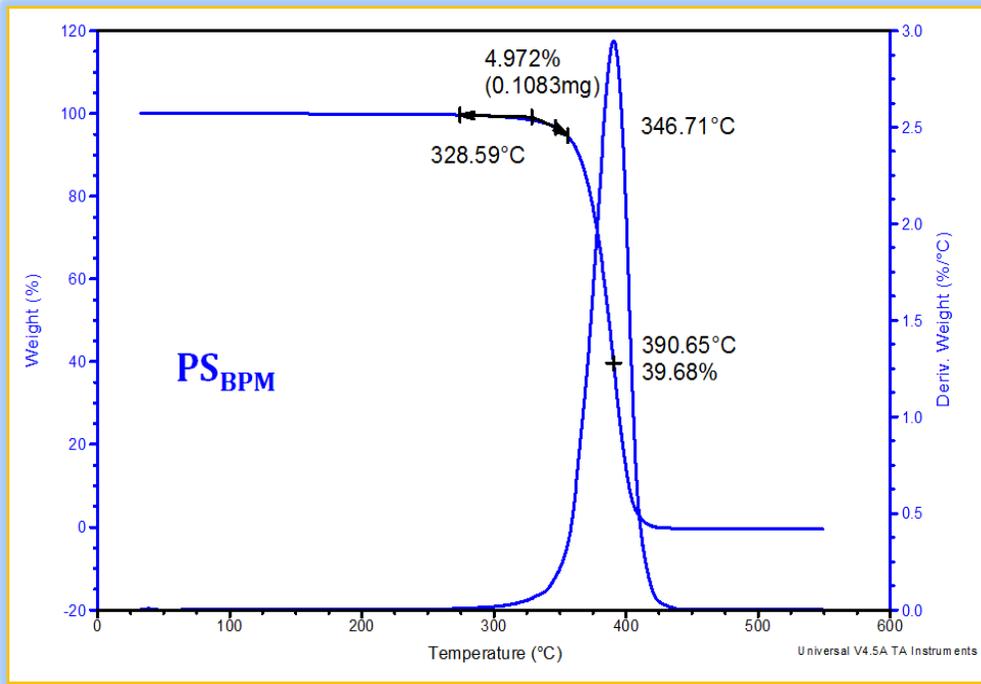


Gráfico 4.43 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} ". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

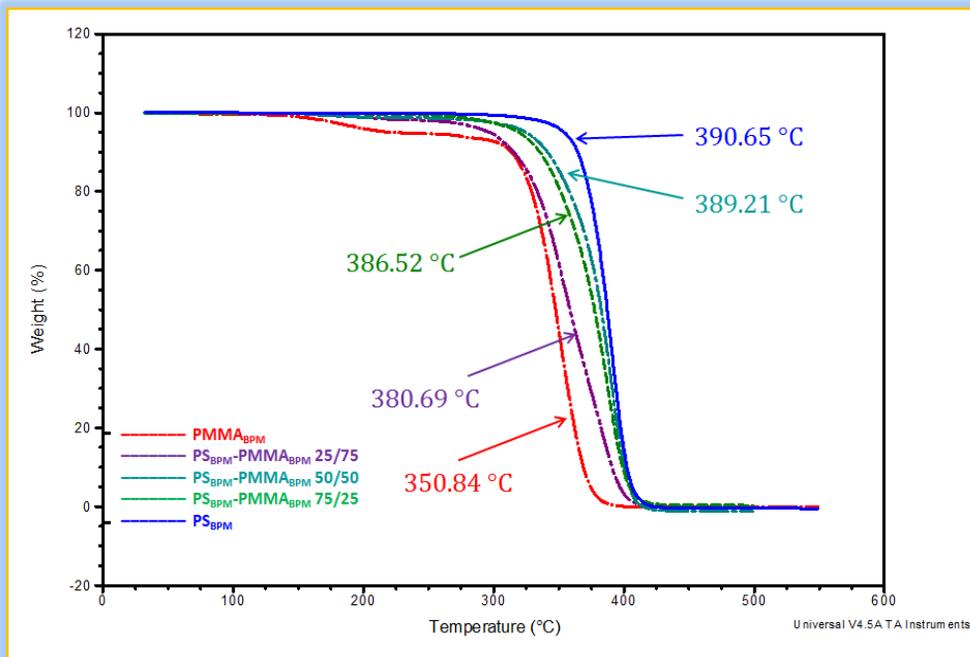


Gráfico 4.44 " Curvas de Análisis Termogravimétrico de las Muestras Poliméricas Individuales y de los Copolímeros Sintetizados PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ ". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición media para cada material.

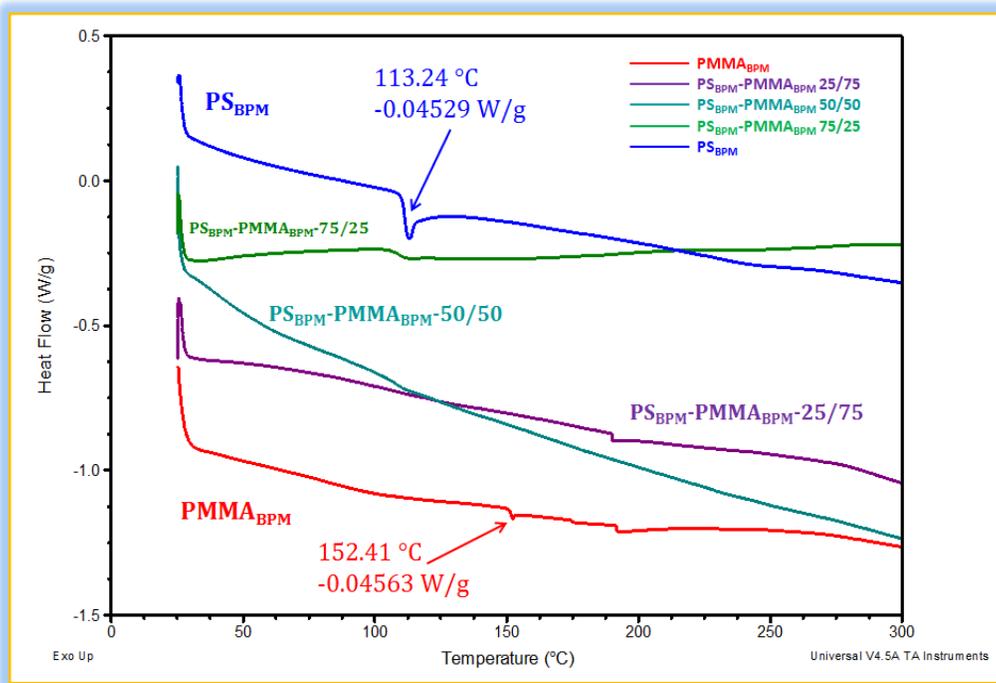


Gráfico 4.45 " Curvas de Calorimetría de Barrido Diferencial de las Muestras Poliméricas Individuales y de los Copolímeros Sintetizados PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ ". Se muestran las temperaturas de Transición Vítrea (T_g) de los polímeros individuales

Tabla 4.21 "Temperaturas de Descomposición y de Transición Vítrea en Sistemas de Poliestireno de Bajo Peso Molecular PS_{BPM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular $PMMA_{BPM}$ ".

Sistema	PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$			
	Temperatura (°C) $T_{5\%}$	Temperatura(°C) T_{m1} / % Peso Remanente	Temperatura(°C) T_{m2} / % Peso Remanente	Temperatura(°C) T_g
$PMMA_{BPM}$	164-197	351/43	-	152
PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -25/75	224-278	355/55	381/22	-
PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -50/50	289-316	389/34	-	-
PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -75/25	273-304	386.5/32	-	-
PS_{BPM}	329-345	391/40	-	113

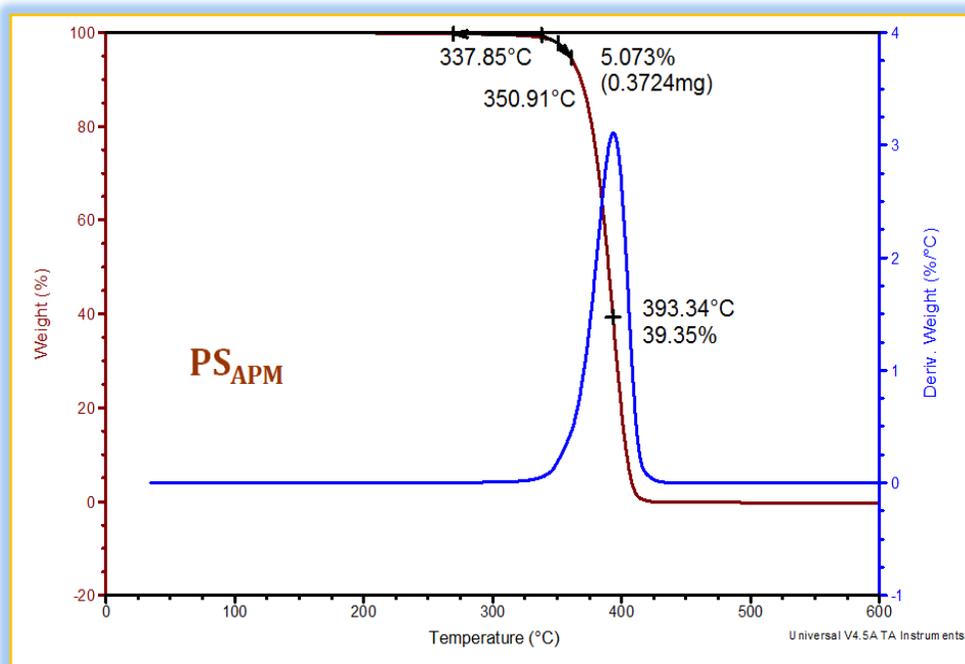


Gráfico 4.46 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

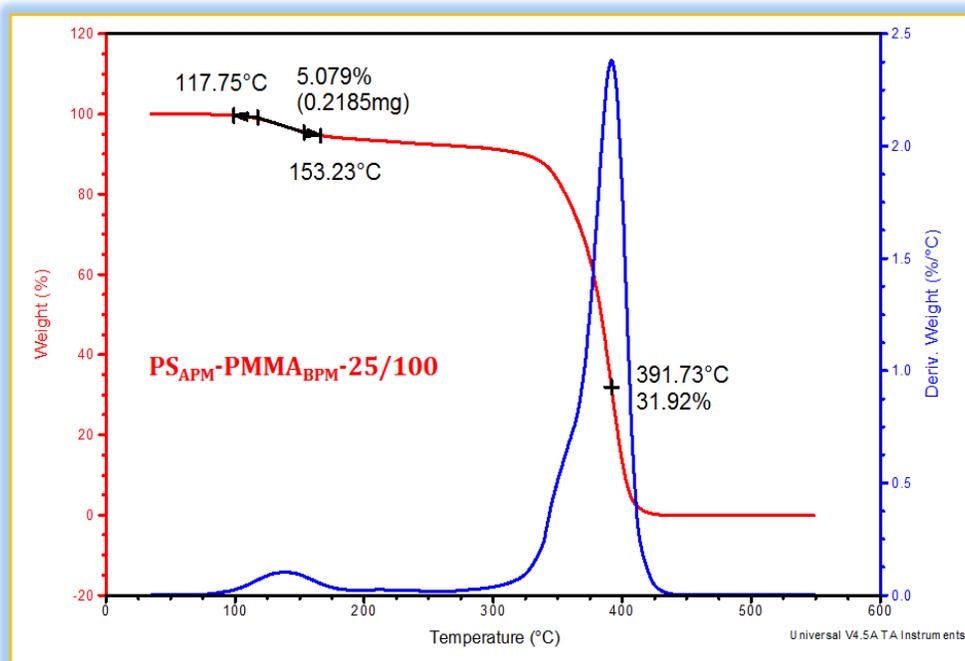


Gráfico 4.47 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Copolímero de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM}. Composición 25 mg/100 mg, respectivamente". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

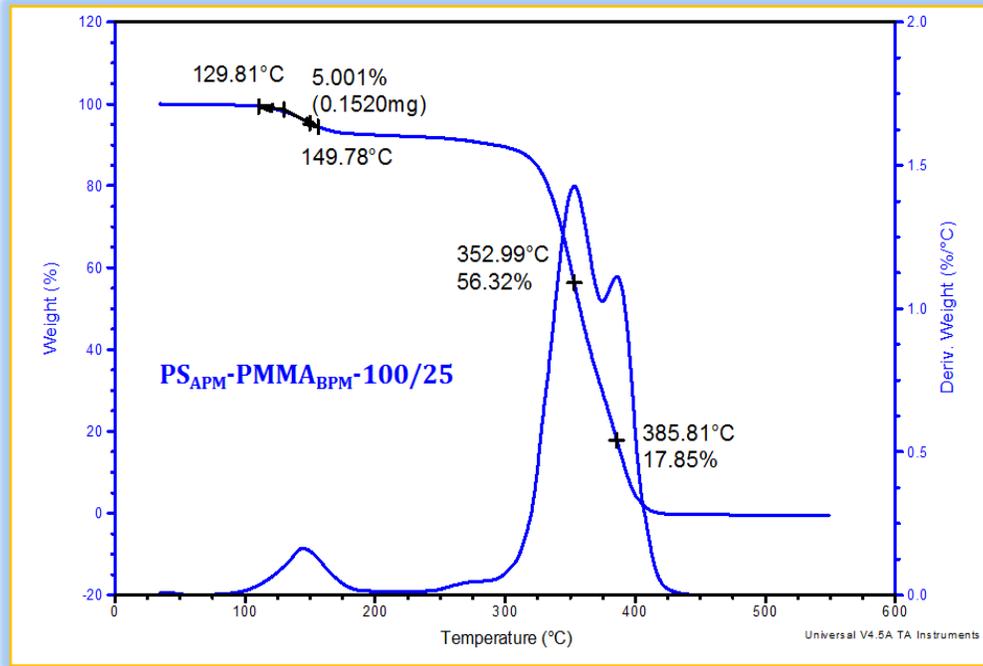


Gráfico 4.48 " Curva de Análisis Termogravimétrico para una Muestra de Copolímero de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular $PMMA_{BPM}$. Composición 100 mg/25 mg, respectivamente". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición más importantes.

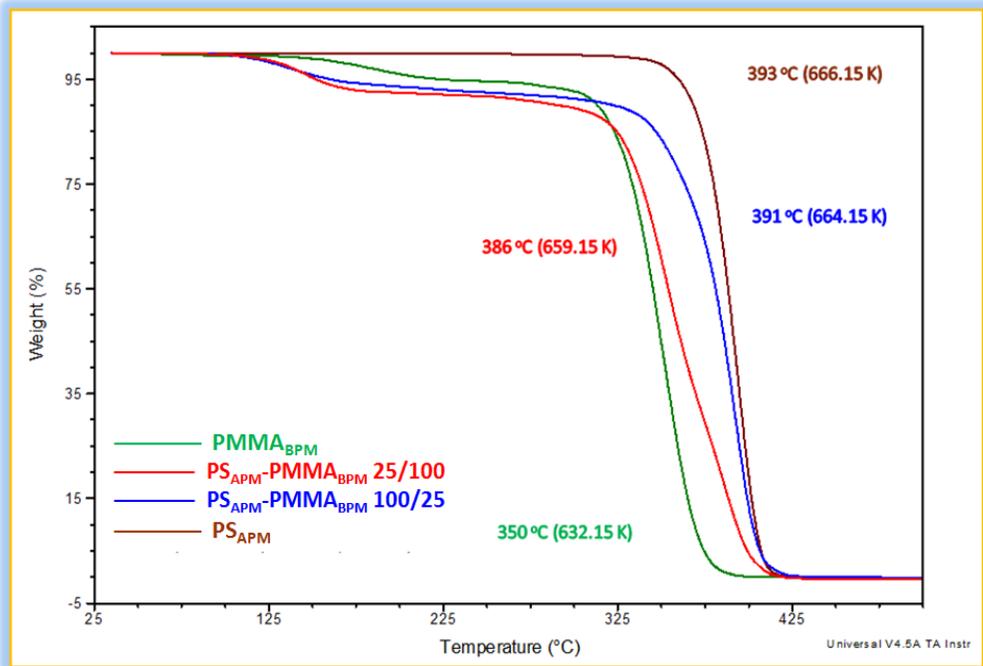


Gráfico 4.49 " Curvas de Análisis Termogravimétrico de las Muestras Poliméricas Individuales y de los Copolímeros Sintetizados $PS_{APM}-PMMA_{BPM}$ ". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición media para cada material.

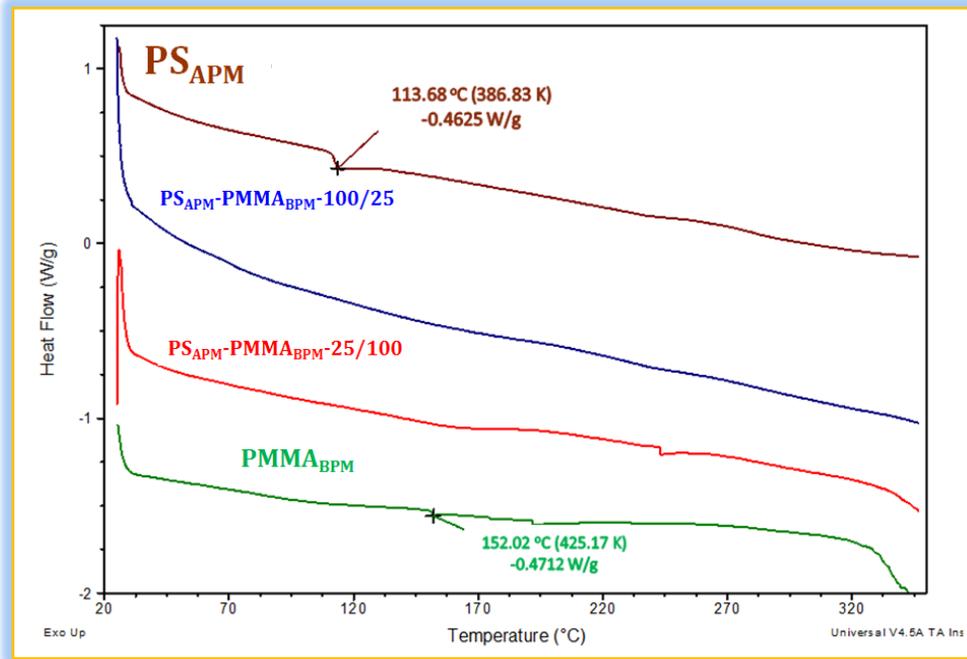


Gráfico 4.50 "Curvas de Calorimetría de Barrido Diferencial de las Muestras Poliméricas Individuales y de los Copolímeros Sintetizados PS_{APM} - $PMMA_{BPM}$ ". Se muestran las temperaturas de Transición Vítrea (T_g) de los polímeros individuales

Tabla 4.22 "Temperaturas de Descomposición y de Transición Vítrea en Sistemas de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM} y Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular $PMMA_{BPM}$ ".

Sistema	PS_{APM} - $PMMA_{BPM}$					
	Temperatura (°C) $T_{5\%}$	Temperatura(°C) Peso Remanente	T_{m1} / %	Temperatura(°C) Peso Remanente	T_{m2} / %	Temperatura(°C) T_g
$PMMA_{APM}$	164-197	351/43	-	-	-	152
PS_{APM} - $PMMA_{BPM}$ -25/100	118-153	392/32	-	-	-	-
PS_{APM} - $PMMA_{BPM}$ -100/25	130-150	353/56	-	386/18	-	-
PS_{APM}	337-351	393/40	-	-	-	114

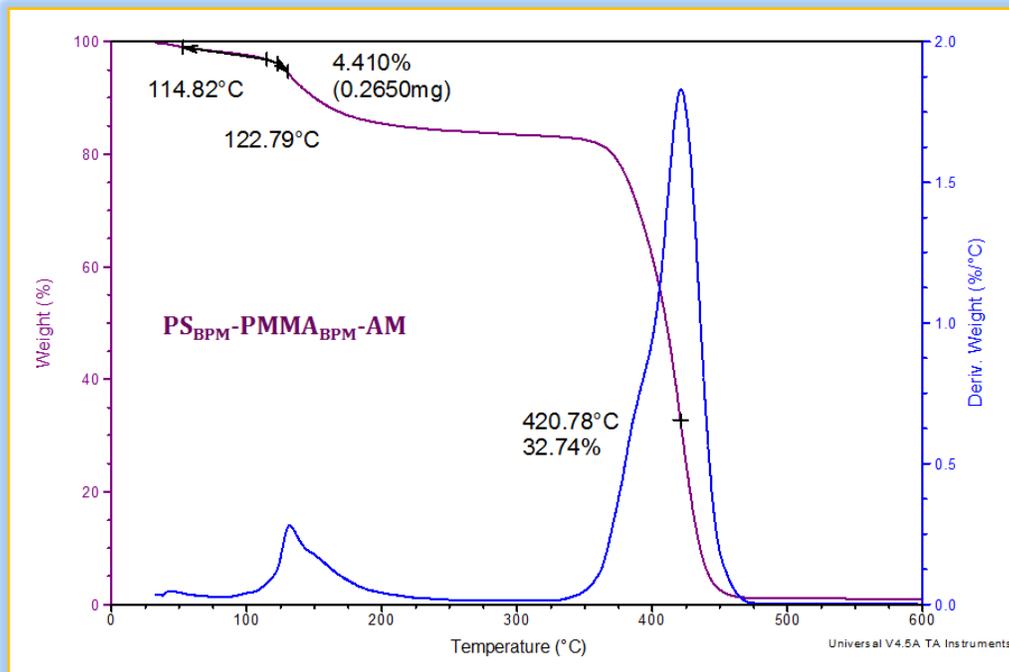


Gráfico 4.51 " Curva de Análisis Termogravimétrico del Compósito Polimérico Sintetizado PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-AM". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición media del material.

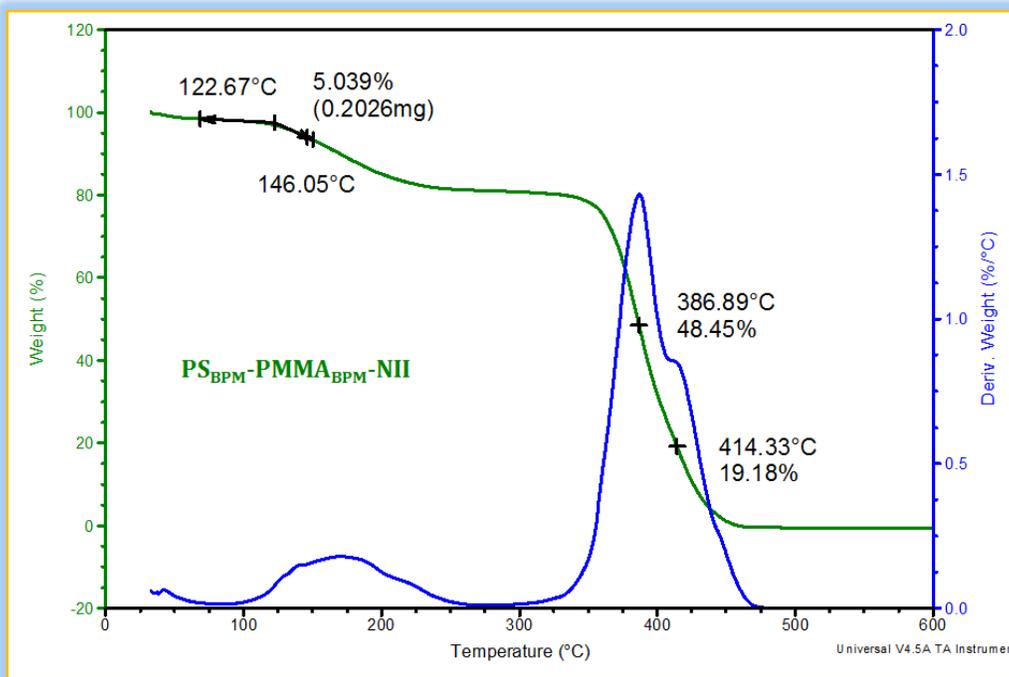


Gráfico 4.52 " Curva de Análisis Termogravimétrico del Compósito Polimérico Sintetizado PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-NII". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición media del material.

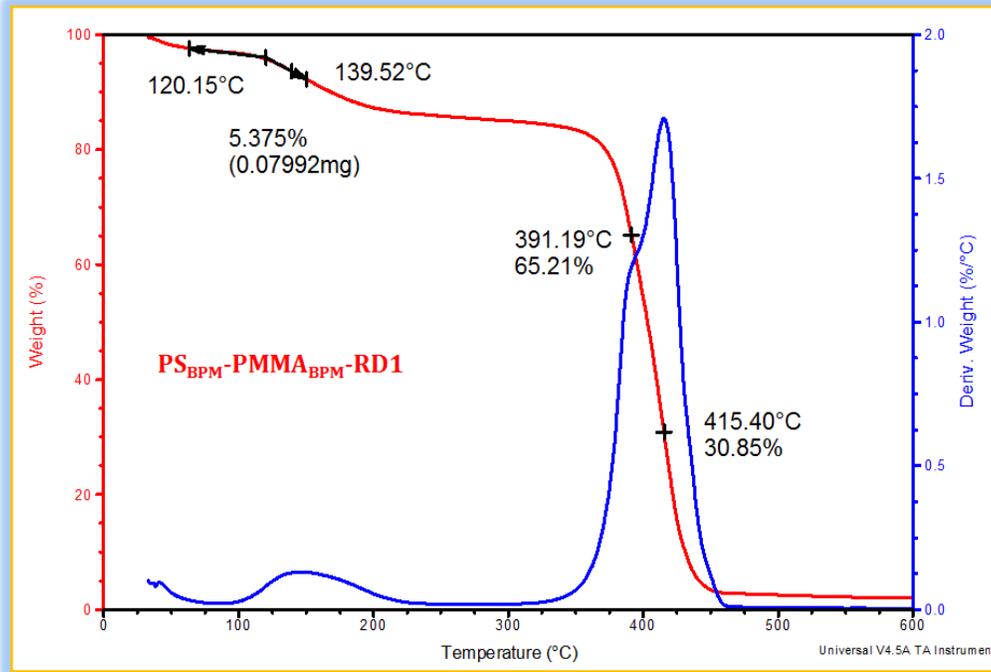


Gráfico 4.53 " Curva de Análisis Termogravimétrico del Compósito Polimérico Sintetizado PS_{APM}-PMMA_{BPM}-RD1". Se muestran algunas de las temperaturas de descomposición media del material.

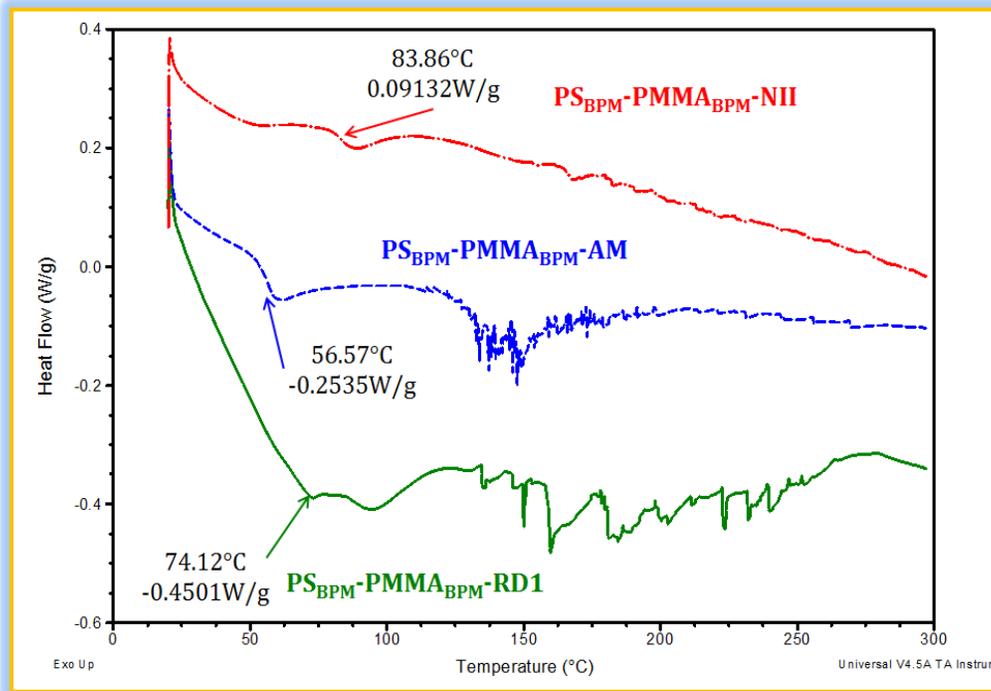


Gráfico 4.54 " Curvas de Calorimetría de Barrido Diferencial de los Compósitos Sintetizados PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-Colorante". Se muestran las temperaturas de Transición Vítre (T_g) de los polímeros individuales

4.7.1.- ϕ Análisis de Resultados-Análisis Térmico-TGA-DSC ϕ

Con respecto a las pruebas de *Análisis Térmico*, éstas sí hubieron permitido, dar mayor credibilidad al hecho de haber sido posible la copolimerización entre los residuos de PS_{BPM} y $PMMA_{BPM}$ (Ilustración 4.19). En los Gráficos 4.39, 4.40, 4.41, 4.42 y 4.43 se muestran las curvas de *Análisis Termogravimétrico (TGA)*, que representan la temperatura y el porcentaje de descomposición de las muestras. En el Gráfico 4.44 notará la superposición de las curvas de *TGA*,



Ilustración 4.19 "Copolímeros de PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ "

que muestran que los copolímeros formados exhiben temperaturas de descomposición intermedias entre el rango de temperaturas al cual se descomponen los polímeros individualmente y que además, entre mayor sea la composición de un polímero que del otro, la mezcla se comporta térmicamente como si se tratase de PS o $PMMA$, según sea el caso. Ejemplificando, se tiene que el copolímero designado como PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -25/75, presenta una *Temperatura Media de Descomposición* (T_m), equivalente a los 355 °C, valor muy cercano a la T_m del $PMMA_{BPM}$ (≈ 351 °C). Por otra parte, la mezcla PS_{BPM} - $PMMA_{BPM}$ -75/25, señala una T_m igual a los 386.5 °C que es próxima a la del PS_{BPM} , con un valor de 391 °C. El Gráfico 4.45, muestra la *Temperatura de Transición Vítrea* T_g , reportada para el PS_{BPM} y el $PMMA_{BPM}$ y obtenida mediante la técnica de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*. Observe que para el caso de los copolímeros, las T_g no aparecen claramente y por lo tanto, se infiere que se necesita alcanzar una mayor temperatura para que se hagan notorias, y al mismo tiempo esto indica que los copolímeros formados incrementaron su temperatura de reblandecimiento. La Tabla 4.21, condensa

todos los datos de temperaturas expuestos en los gráficos mencionados pertenecientes a las mezclas de **PS_{BPM}** y **PMMA_{BPM}**, para una mayor claridad.

En cuanto a los dos copolímeros formados por medio de la mezcla entre **PS_{APM}** y **PMMA_{BPM}**, los Gráficos 4.46, 4.47, 4.48 y nuevamente el Gráfico 4.39, exponen las *Temperaturas Medias de Degradación* (**T_m**), tanto en el caso de las muestras particulares poliméricas así como para las mezclas sometidas a la irradiación ultrasónica. El Gráfico 4.49 representa las curvas de **TGA** de todos estos mencionados sistemas y allí se observa que nuevamente, las **T_m** de los copolímeros exhibieron un comportamiento térmico intermedio con respecto al **PS_{APM}** y el **PMMA_{BPM}**. El Gráfico 4.50 ejemplifica el aspecto de las curvas de **DSC** que muestran también las **T_g** del **PS** y el **PMMA**, mas no dan señal de las **T_g** de los copolímeros. En la Tabla 4.22, al igual que para los sistemas de **PS_{BPM}**, se presenta el compendio de temperaturas de los sistemas de **PS_{APM}-PMMA_{BPM}**.

En comparación con los sistemas de **PS_{BPM}-PMMA_{BPM}**, las **T_m** son similares a las de las muestras de **PS_{APM}-PMMA_{BPM}** en la mayoría de los casos. Puede señalarse como particularidad, que la *Temperatura de Descomposición al 5%* (**T_{5%}**), para una muestra de **PS_{APM}**, es ligeramente más alta que la del **PS_{BPM}** (diferencia cercana a los 10 °C), pues la degradación se presenta a partir de los 329 °C para éste último y comienza a los 337 °C para aquél. Esto se justifica por el peso de las cadenas poliméricas presentes en las muestras de **PS** ($\approx 100,000$ vs. $1,500,000$ Da). Otra dato que debe resaltarse, es la existencia de muestras que denotan dos **T_m**, como por ejemplo en los sistemas **PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-25/75** y **PS_{APM}-PMMA_{BPM}-100/25**. En el caso del primer sistema, se observa en la Tabla 4.21 así como en el Gráfico 4.39, que la **T_{m1}** se presenta a la temperatura próxima de 355 °C, que sería cercana a la **T_m** del **PMMA_{BPM}** (≈ 351 °C). Acto seguido, a los 381 °C se presenta una segunda **T_{m2}** que tiende a la **T_m** del **PS_{BPM}** (≈ 391 °C). Hablando ahora, acerca de la muestra de **PS_{APM}-PMMA_{BPM}-100/25** (Tabla 4.22), ésta también presenta temperaturas **T_{m1}** y **T_{m2}** de valores semejantes a las temperaturas medias de descomposición del **PS_{APM}** y **PMMA_{BPM}**. La manifestación de este fenómeno sugiere la existencia residual

de especies poliméricas sin copolimerizar o bien que la T_{m1} , inicia primeramente en zonas de cadena del copolímero no cristalinas o con presencia de humedad.

Otro hecho relevante que diferencia a los copolímeros sintetizados con PS_{BPM} y aquéllos obtenidos empleando PS_{APM} , es la gran disimilitud entre sus $T_{5\%}$ (más de 100 °C). Mientras que los sistemas de $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}$ advierten una $T_{5\%}$ que ronda entre los 220 a 290 °C, los copolímeros compuestos por $PS_{APM}-PMMA_{BPM}$, no sobrepasan una $T_{5\%}$ de 130 °C. Esto pone de manifiesto que en esta situación, la presencia de $PMMA_{BPM}$ en una cadena de PS_{APM} , acelera la degradación térmica de la misma, pues disminuye la cristalinidad del material.

4.8.0.- ϖ Resultados-Pruebas de Tinción o Formación de Compósitos ϖ

- **Tabla 4.23 "Sistemas de Poliestireno y Colorantes para las Pruebas Ultrasónicas de Tinción y/o Formación de Compósitos". A 1.2 MHz durante 90 min en soluciones de $CHCl_3$.**

Sistema	$PS_{BPM/APM}$ (mg)	$PMMA_{BPM}$ (mg)	Colorante (mg)	Cambio De pH
$PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-RD-1$	25.11	50.35	1.01 mg Rojo Disperso	Rosa/Magenta \rightarrow Marrón
$PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-AM-1$	50.03	77.28	0.98 mg Anaranjado De Metilo	Rojo \rightarrow Naranja
$PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-NII-1$	26.22	52.65	1.13 Naranja II	Rojizo/Naranja \rightarrow Rojo

4.8.1.- ϕ Análisis de Resultados-Pruebas de Tinción o Formación de Compósitos ϕ

Las pruebas de tinción o formación de compósitos (Ilustración 4.20), tuvieron como objetivo, el hallar otra aplicación potencial para los residuos de PS y así poder reciclarlo. El uso de colorantes azoicos y dispersos pretendía formar conjuntamente con el polímero, resinas sensibles a los cambio de pH que pudieren

ser empleadas como una alternativa de los indicadores líquidos o las tiras indicadoras de potencial hídrico y además que fueran reutilizables. En la Tabla 4.23 encontrará la proporción de las mezclas y las condiciones de reacción, e incluso los resultados de cambio de coloración en



Ilustración 4.20 "Preparación del Sistema Polimérico-Rojo Disperso 1 $PS_{APM}-PMMA_{BPM}-RD-1'$ (Al frente)". El sistema fue sometido a 90 min de estrés ultrasónico a 1.2 MHz. Al fondo yace una solución de agua y $CHCl_3$, donde se observa la solubilidad del RD-1.

función del pH, de los sistemas elaborados. Luego de llevarse a cabo los procedimientos ultrasónicos, las soluciones clorofórmicas se dejaron evaporar para obtener resinas de copolímero $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}$, teñidas. La Ilustración 4.21 muestra las resinas poliméricas al final del proceso de secado.

Para el caso del sistema $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-RD-1$, la homogeneidad de la tinción sobre el polímero era más notoria en comparación con la de las muestras



Ilustración 4.21 "Resinas Poliméricas Obtenidas". Arriba izquierda: $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-RD-1$, arriba derecha: $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-NII$, abajo: $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-AM$.

restantes, que exhibían zonas más teñidas que otras o incluso aglomeraciones del colorante. Esto es fácilmente justificable debido a la naturaleza no polar de los polímeros y del colorante **Rojo Disperso-1** en comparación con la naturaleza iónica del **Anaranjado De Metilo** y el **Naranja II**. Aunque la muestra $PS_{BPM}-PMMA_{BPM}-NII$

también presentaba una tinción casi homogénea prevalecía en ella una mayor

cantidad con sitios de aglomeración de colorante. De éstas se tomaron pequeños fragmentos que *ipso facto*, se colocaron en soluciones acuosas ácidas para comprobar que fuesen capaces de teñir el medio y consecuentemente reaccionar ante los cambios de acidez o basicidad. Se obtuvo que, la difusión del colorante, cualquiera del que se tratase, demoraba en teñir el medio (alrededor de 24 h) y se tornaba además, difícil la percepción de color dentro del mismo. Si bien existió tinción en las resinas, la liberación del colorante que yace en su estructura no presenta un óptimo desempeño si se hace referencia a la intensidad de coloración que el experimentador debiere percibir al utilizarlas, pues sólo ocurren ligeros cambios en la tonalidad del medio. Un aspecto que debe recalcar es que, la resinas poliméricas al entrar en contacto con el medio ácido o básico, también cambian de color y no pierden su tonalidad, por ello se puede decir que cierta cantidad de colorante se encuentra “atrapada” entre la numerosa cantidad de cadenas poliméricas por lo que el estrés ultrasónico podría ser, de igual modo, un método de tinción. La Ilustración 4.22 le ejemplificará los diversos cambios de color ocurridos en las resinas.

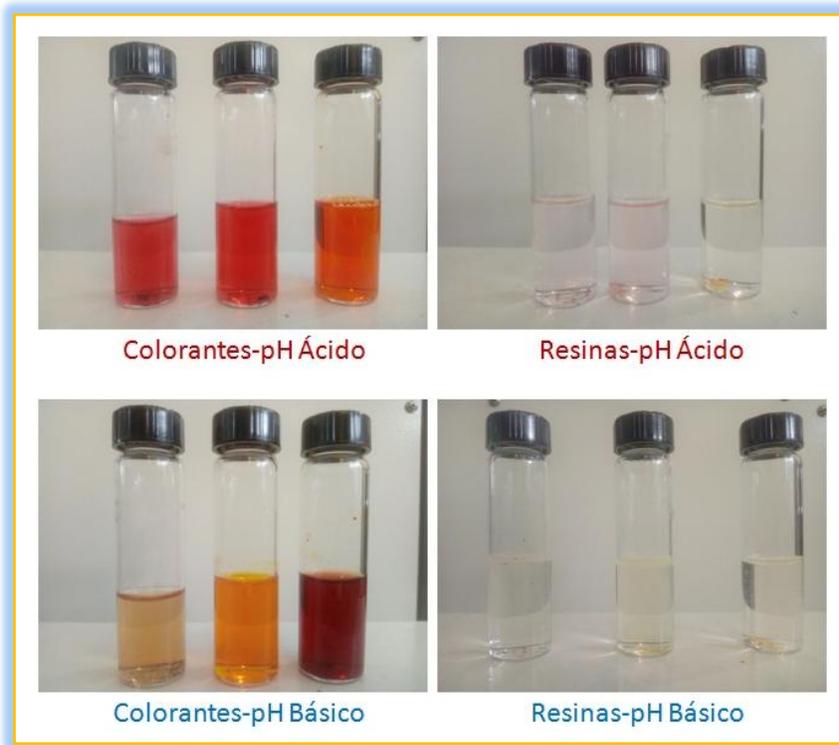


Ilustración 4.22 “Cambios de Coloración Ocurridos en Colorantes y Resinas”. Se muestra la comparación entre ambas series de sistemas donde puede observarse que sí existe, a pesar de ser mínima, la presencia de tinción al emplear las resinas sintetizadas. En todas las imágenes el orden es de izquierda a derecha: Rojo Disperso 1. Anaranjado de Metilo. Naranja II.

Por otra parte, con el motivo de caracterizar las resinas sintetizadas, se procedió a analizarlas mediante **RMN** y Análisis Térmico. Los Gráficos 4.36, 4.37 y 4.38, ubicados en la sección 4.6.0, exponen los espectros de **¹H-RMN** obtenidos con los colorantes y las resinas. En ellos se muestra la comparación entre ambos materiales y para los tres casos puede observarse que las señales de los colorantes no son perceptibles en el espectro de las resinas y por lo tanto no es posible asegurar que se encuentren unidos directamente a, o que hayan reaccionado con las cadenas poliméricas. Esto es debido a la baja concentración de colorante presente que no muestra una señal representativa en los espectros de **RMN** y/o que puede encontrarse oculta por las señales más grandes pertenecientes a la alta concentración de los copolímeros.

Haciendo ahora mención acerca de los Gráficos 4.51, 4.52 y 4.53 que representan las curvas de *Análisis Termogravimétrico* para las resinas pigmentadas percátese que las **T_{5%}** aproximadamente oscilan de los 120 a los 145 °C, que es un rango de temperaturas que se encuentra muy por debajo del valor **T_{5%}** correspondiente al **PS_{BPM}** (346 °C) y al **PMMA_{BPM}** (197 °C), indicando que la presencia de los colorantes acelera la descomposición térmica en los copolímeros. Las **T_m** demuestran que la presencia de colorantes favorece el incremento de ésta, pues en comparación con los copolímeros de los cuales ya se hubo hablado en la sección 4.7.1 de este capítulo, todos presentan **T_{m1}** que no superan los 400 °C, y los sistemas tincionados se acercan a una **T_{m1}/T_{m2}** de descomposición de casi 415 °C. Esto puede explicarse en función de la naturaleza orgánica de los colorantes y de la presencia de anillos bencénicos en su estructura, permitiendo el acoplamiento entre las cadenas poliméricas y el aumento de las interacciones intermoleculares, lo que permite mayor estabilidad y la alza de las **T_m**. Esta mejora en la **T_m** de los materiales, es un indicio que sugiere una posible formación de compósitos, elaborados a partir de polímeros de desecho. La Tabla 4.24, que se encuentra justo a continuación, muestra de forma más concreta todos los datos derivados del análisis térmico para las muestras de esta sección, ya descritas.

Tabla 4.24 “Temperaturas de Descomposición y de Transición Vítrea en Sistemas de Poliestireno de Alto Peso Molecular PS_{APM}, Polimetilmetacrilato de Bajo Peso Molecular PMMA_{BPM} y Colorante”.

PS _{BPM} -PMMA _{BPM} -Colorante					
Sistema	Temperatura (°C) T _{5%}	Temperatura(°C) T _{m1} / % Peso Remanente	Temperatura(°C) T _{m2} / % Peso Remanente	Temperatura(°C) T _g	T _f (°C) Colorante
PS _{BPM} ⁺ PMMA _{BPM} -RD-1	115-123	421/33	-	74	160-162
PS _{BPM} ⁺ PMMA _{BPM} -NII	123-146	387/48	414/19	84	164
PS _{BPM} ⁺ PMMA _{BPM} -AM	120-140	391/65	415/31	57	174-176

Para terminar, el Gráfico 4.54, correspondiente a las curvas de **DSC** de los compósitos formados, advierte que las **T_g** de los sistemas disminuyen a temperaturas más bajas. Por lo que nuevamente se reitera que la presencia de un colorante permite un reblandecimiento del material a menores temperaturas pues se arguye que las moléculas de colorante actúan a manera de separadores de cadena, lo que reduce la interacción entre ellas y en consecuencia la cristalinidad, pero que, de manera contrastante, aumenta la **T_m** del mismo por el efecto del punto de fusión de los colorantes. Observe nuevamente en la Tabla 4.24, la comparación entre las **T_f** de los colorantes y las **T_g** de los sistemas obtenidos.

CAPÍTULO 5

ℵ PROPOSICIONES

FINALES ℵ

Capítulo 5

PROPOSICIONES FINALES

Ж CONCLUSIONES Ж

Absolutamente, todo lo anteriormente descrito en la sección de *Resultados y Análisis*, que hizo referencia a las diversas pruebas realizadas con el *Poliestireno PS*, pueden generalizarse en tres simples palabras: *Ruptura-Radicalización-Reordenamiento*. Desde la disminución del peso molecular, hasta la formación de copolímeros y compósitos, toda la dinámica de reacción hubo consistido en un proceso catalizado ultrasónicamente, que permitió generar rupturas homolíticas para formar radicales que dentro del medio de reacción se reordenaron y reaccionaron nuevamente para la formación de cadenas poliméricas nuevas. Tenga en mente tal mecanismo para entender a cabalidad lo que a continuación, un servidor pretende plasmar como las conclusiones de esta tesis experimental:

- El proceso ultrasónico que permite la degradación de cadenas de *PS*, se halla en dependencia directa de la intensidad y tiempo de irradiación ultrasónicos, el solvente y el peso molecular inicial; pero no existe una dependencia proporcional de estas variables, es decir, que una mayor intensidad y tiempo de sonicación no son determinantes para favorecer una degradación progresiva de la cadena polimérica.
- Existen tiempos intermedios, donde se pueden presentar las disminuciones o aumentos más representativos en el peso molecular

sin ser necesario, bajo las condiciones preestablecidas, llegar a cumplir un lapso de tiempo mayor a una hora para efectuarlos.

- Los resultados aquí obtenidos, muestran que cuando se usan muestras de **PS** de desecho, el alto rango de distribuciones de pesos moleculares iniciales, propician un comportamiento periódico de disminución y aumento del peso molecular de la muestra.
- Las pruebas viscosimétricas son una herramienta muy útil que permite un rápido, aunque quizás no preciso, cálculo del peso molecular polimérico de una muestra.
- De acuerdo a lo investigado, las muestras de desecho de **PS** provenientes de vajillas desechables o piezas de embalaje, presentan en promedio un peso molecular de 200,000 Da, mientras que es posible obtener **PS** de peso molecular próximo a los $3.5 \cdot 10^6$ Da si se emplean desechos de reactivo analítico.
- La elaboración de estándares provenientes de desechos de **PS**, que pudiesen ser elaborados para su posterior utilización en la calibración de equipos de **CETAR**, requerirá un mayor estudio que permita refinar, controlar y perfeccionar la técnica de degradación ultrasónica y de este modo obtener cadenas de **PS** monodispersas, ya que hasta el momento como se analizó, la monodispersidad más baja alcanzada durante los experimentos pertinentes, fue de 2.
- El empleo de una intensidad ultrasónica de 42 kHz provoca, a grandes rasgos, efectos degradativos menores sobre las cadenas de **PS**. En contraste, la intensidad de 1.2 MHz genera aumentos de peso molecular.
- Durante el desarrollo del estrés mecanoquímico, a los 30 min, sin importar el solvente empleado, se alcanza un punto (nodo) donde se iguala el peso molecular de las muestras poliméricas en todos los sistemas.
- Las escisiones intracadena ocurridas al colapso de la burbuja de cavitación generan rupturas homolíticas que dividen justo por la

mitad a la cadenas poliméricas originales y mediante subsecuentes procesos de refragmentación se alcanzan tamaños de cadena siempre menores al tamaño de aquéllas; en cambio, el aumento del peso molecular se debe a la posible formación de intermediarios birradicalarios o rupturas por desproporción (asimetría radicalaria).

- Tan sólo de ser posible el perfeccionamiento y desarrollo de la técnica aquí descrita, podría fomentarse el ahorro nacional con respecto a la compra de estándares y mantenimiento para la técnica de **CETAR**, y al mismo tiempo, el reciclaje y disminución de la polución causada por el **PS**.
- El proceso de degradación ultrasónico es mayormente efectivo en muestras de polímero polidisperso que en aquél que presenta ya un índice de polidispersidad bajo. (Recuerde lo sucedido con las muestras de **PMMA**).
- En general, el solvente que mayor desempeño mostró durante las pruebas degradativas fue el **Tol**, no obstante, no es posible asegurar que siempre favorece éste, la disminución del peso molecular del polímero, pues inclusive en ocasiones el **THF** y el **CHCl₃** fomentaban degradaciones o incrementos de peso molecular importantes.
- La investigación de efectos degradativos empleando el estrés ultrasónico a otras muchas intensidades podría dar pauta para la implementación de un sistema de reciclaje y reprocesado no sólo de **PS**, sino de muchos otros polímeros que actualmente provocan la contaminación del mundo. Así pues, es un campo amplio de experimentación a través del cual es necesario profundizar.
- A pesar de la obtención de numerosos resultados, se exhorta a desarrollar un análisis estadístico riguroso, para asegurar así la repetitibilidad y la reproducibilidad de los mismos, en el caso de los experimentos degradativos.
- La copolimerización de residuos poliméricos, como lo fue en este caso de **PS** y **PMMA**, es perfectamente llevada a cabo a la intensidad de 1.2

MHz, dando como resultado cadenas poliméricas formadas por bloques que presuntamente correspondan a copolímeros de la forma *AB-poli[estireno-b-metilmacrilato]*.

- La copolimerización entre polímeros que presenten pesos moleculares similares, permite llevar a cabo una óptima copolimerización a diferencia de si existe un rango de pesos iniciales muy diferente entre ellos.
- Los copolímeros formados presentan un comportamiento térmico intermedio y características físicas igualmente intermedias: los materiales obtenidos son más rígidos que el *PS* pero más blandos que el *PMMA*, por ejemplo.
- Al crear compósitos con comportamientos térmicos intermedios, puede argüirse la obtención de materiales con propiedades físicas que en este caso manifestarían aquéllas pertenecientes al *PS* y *PMMA*, tales como el aislamiento térmico, transparencia, rigidez media, y capacidad de reciclaje.
- Las pruebas de caracterización por *RMN* no permitieron dilucidar claramente la unión que pudo haber sido llevada a cabo entre las cadenas de los copolímeros y de los compósitos, pues la recurrencia de cierto tipo de enlaces fue poco representativa como para haber sido detectada. No por ello, significa que de realizarse análisis complementarios de *RMN*, tales como espectros $^{13}\text{C-RMN}$, *NOESY* y/o *DOSY*, no pudiere hallarse la secuencia de unión exacta dentro de las cadenas.
- La difusión del color en los compósitos teñidos con colorantes azoicos no es del todo exitosa a las condiciones experimentales aquí descritas, incluso si es posible percibir cierto grado de tinción en ellos.
- El uso de colorantes dispersos permite la tinción homogénea de un copolímero de *PS* y *PMMA*, empero este último no puede teñir rápidamente soluciones acuosas, mas sólo orgánicas.

- Un polímero puede aumentar su T_m al ser mezclado con un colorante pero a la vez es más fácil que aquél exhiba una T_g menor debido a la acción disyuntiva intercadena que provocan las moléculas del colorante.
- Deber ser mejorado el proceso de formación de compósitos destinados para la creación de resinas indicadoras de pH, pues lleva tiempo que tiñan el medio que se desea colorear y aunado a esto, la cantidad de colorante disuelto es poca.
- A pesar de que la difusión del colorante presente en las resinas no fue óptima en medios acuosos, la fijación de los mismos en ellas ante la presencia de cambios bruscos de pH sí muestra su retención de color y capacidad de soportar ambientes ácidos o básicos extremos, además de que las resinas son por sí mismas, capaces de cambiar su tonalidad.
- La posibilidad de tinción y copolimerización del *PS*, favorece la creación de muchos materiales aplicados a la elaboración de resinas, recubrimientos, pinturas y compósitos con diversas aplicaciones entre las que destacaría la habilidad de cambio de coloración ante variaciones ambientales de pH e incluso resistencia a altas temperaturas.

CAPÍTULO 6

*Ж ANEXOS Y
BIBLIOGRAFÍA Ж*

Ж ANEXOS Ж

Tabla 6.1.- η Constantes de Mark-Houwink-Sakurada η

Mark-Houwink Parameters for Polymers				
Polymer	Solvent	°C	a; K (dl/gm)	
Amylose	DMSO	20°C	0.820; 0.000397	
Amylose	Water	20°C	0.680; 0.0001320	
Amylose	Formamide	20°C	0.670; 0.0002260	
Amylose Propionate	THF	25°C	0.610; 0.024800	
Amylose Acetate	THF	25°C	0.700; 0.010800	
Amylose Butyrate	THF	25°C	0.700; 0.011100	
Butyl Rubber	THF	25°C	0.750; 0.000085	
Bun a-N-rubber	Acetone	25°C	0.640; 0.0005000	
Bun a-N-rubber	Chloroform	25°C	0.680; 0.0005400	
Cellulose Acetate	DMAc	25°C	0.600; 0.001910	
Cellulose Acetate	DMSO	25°C	0.610; 0.001710	
Cellulose Acetate	Water	25°C	0.600; 0.000209	
Cellulose Diacetate	THF	25°C	0.688; 0.051300	
Cellulose Diacetate	DMAc	25°C	0.738; 0.000395	
Cellulose Diacetate	Acetone	25°C	0.616; 0.001330	
Cellulose Diacetate	TFA	25°C	0.696; 0.000527	
Cellulose Triacetate	TFA	25°C	0.706; 0.000396	
Cellulose Triacetate	DMAc	25°C	0.750; 0.000264	
Cellulose Triacetate	MeHCL2	20°C	0.7004; 0.000247	
Cellulose Triacetate	Chloroform	30°C	0.900; 0.000450	
Cellulose Triacetate	o-cresol	30°C	0.900; 0.000615	
Cellulose Nitrate	THF	25°C	1.000; 0.002500	
Cellulose Nitrate	Ethyl Acetate	30°C	1.010; 0.000250	
Cellulose Tri nitrate	THF	25°C	0.830; 0.000321	
Dextrans	0.2M NaNO3	45°C	0.5300; 0.0007000	
Dextrans	0.1M NaNO3; 0.1% Et. Glycol	30°C	0.4000; 0.0037000	
Dextrans	0.1M NaCl	30°C	0.4200; 0.0024300	
Dextrans	0.05M Na2SO4	30°C	0.5000; 0.0009000	
Dextrans Linear	Water	25°C	0.5000; 0.0009780	
Dextrans Linear	Formamide	25°C	0.4900; 0.0016500	
Ethyl Cellulose	Acetone	20°C	1.0500; 0.0000151	
Ethyl Cellulose	Methanol	25°C	0.6500; 0.0005230	
Hyaluronic Acid	0.2M NaCl	25°C	0.8160; 0.0002280	
Hydroxyethyl Starch	0.05M NaNO3	30°C	0.2890; 0.0063700	
Hydroxypropyl Cellulose	0.05M Na2SO4	30°C	1.1160; 0.0000115	
Hydroxyethyl Cellulose	Water	25°C	0.8700; 0.0000953	
Polyaryloxyphosphazene	THF	30°C	0.6490; 0.00000119	
Polyacetals	HFIP/H2O 1/1.7+1% TFA	25°C	0.6900; 0.0008700	
Polyacrylic Acid-Na Below Mw = 20,000	0.05M Na2SO4	30°C	0.5000; 0.0017400	
Polyacrylic Acid - Na Below Mw = 20,000	0.05M Na2SO4	30°C	0.8600; 0.0000400	
Polyacrylic Acid - Na	0.50M NaBr	15°C	0.6200; 0.0005270	
Polyacrylic Acid - Na	2.00M NaOH	25°C	0.6400; 0.0004220	
Polyacrylic Acid	1,4-dioxane	30°C	0.5000; 0.0007600	
Polyacrylamides	0.05M Na2SO4	30°C	0.6600; 0.0003730	
Polyacrylamides	Water	30°C	0.8000; 0.0000631	
Polyacrylamides	0.15M Na2SO4 1%AA	35°C	0.6400; 0.0004159	
Polyacrylonitrile	DMF	30°C	0.750; 0.000393	
Polyacrylonitrile	DMF	30°C	0.750; 0.000209	

(Continuación-1)

Polyacrylonitrile	DMF	20°C	0.780; 0.000177
Polyacrylonitrile	DMF	80°C	0.450; 0.012600
Polyacrylonitrile	DMAc	35°C	0.767; 0.000275
Polyacrylonitrile	DMAc	50°C	0.764; 0.000274
Polyacrylonitrile	DMSO	50°C	0.758; 0.000283
Polyacrylonitrile	DMSO	140°C	0.750; 0.000209
Polyacrylonitrile	Y-butyro lactone	30°C	0.700; 0.000342
PBT Polyester	o-CP	25°C	0.915; 0.000622
Poly 1,4 butadiene	THF	25°C	0.440; 0.007600
Poly 1,4 butadiene	THF	40°C	0.670; 0.000578
Poly 1,2 butadiene	THF	40°C	0.850; 0.000601
Polybutadiene	THF	25°C	0.750; 0.000236
Polybutadiene 57% trans; 36% cis	THF	30°C	0.740; 0.000256
Polybutadiene 57% trans; 36% cis	Toluene	30°C	0.753; 0.000294
Polybutadiene	THF	30°C	0.715; 0.000350
Polybutadiene	ODCB	135°C	0.746; 0.000270
Polybutadiene	Chloroform	30°C	0.712; 0.000428
Polybutadiene	Toluene	30°C	0.714; 0.000364
Polybutadiene 95% cis; 2%-1,2	Toluene	30°C	0.725; 0.000305
Polybutadiene 95% cis; 2%-1,2	Benzene	30°C	0.715; 0.000335
Polybutyl methacrylate	Benzene	30°C	0.770; 0.000400
Polyethyl acrylate	Benzene	30°C	0.670; 0.002770
Polyethyl acrylate	Acetone	30°C	0.660; 0.002000
Polyethyl acrylate	Chloroform	30°C	0.680; 0.003140
Polyethyl acrylate	EtAcetate	30°C	0.660; 0.002600
Polycarbonate	THF	25°C	0.670; 0.000490
Polycarbonate	THF	25°C	0.700; 0.000389
Polycarbonate	Chloroform	25°C	0.740; 0.000301
Polycarbonate	Methylene Chloride	25°C	0.740; 0.000299
Polychloroprene	THF	25°C	0.830; 0.0000418
DMS	Toluene	30°C	0.7200; 0.0000828
DMS	Toluene	35°C	0.7030; 0.0001258
PET Polyester	HFIP	25°C	0.750; 0.0039300
PET Polyester	o-CP	25°C	0.658; 0.0009631
PET Polyester	TFA Acid	30°C	0.680; 0.0004300
Polydimethylsiloxane	ODCB	135°C	0.570; 0.0003830
Polydimethylsiloxane	Chloroform	30°C	0.770; 0.0000540
Polydimethylsiloxane	Toluene	30°C	0.731; 0.0000624
Polyethylene Glycol	0.05M Na2SO4	30°C	0.5700; 0.0010400
Polyethylene	TCB	135°C	0.706; 0.000517
Polyethylene LP	TCB	135°C	0.640; 0.000954
Polyethylene LP	Xylene	105°C	0.725; 0.000510
Polyethylene LP	Decalin	135°C	0.700; 0.000620
Polyethylene HP	Decalin	70°C	0.738; 0.003873
Polyethylene HP	Xylene	75°C	0.630; 0.001350
Polyethylene Oxides	0.05M Na2SO4	30°C	0.6930; 0.0003650
Polyethylene Oxides	Acetone	25°C	0.6700; 0.0003200
Polyethylene Oxides	Toluene	35°C	0.7000; 0.0001450
Polyethylene Oxides	Water	30°C	0.7800; 0.0001250
Polyisoprene	THF	25°C	0.735; 0.000177
Polyisoprene	Toluene	25°C	0.667; 0.000250
Polyisoprene-cis	Toluene	30°C	0.728; 0.000200
Polyisobutylene	Toluene	0°C	0.600; 0.000400
Polyisobutylene	Toluene	15°C	0.650; 0.000240

(Continuación-2)

Polyisobutylene	Toluene	30°C	0.670; 0.000200
Polyisobutylene	Toluene	50°C	0.680; 0.000200
Polyisobutylene	Toluene	60°C	0.710; 0.000135
Polyisobutylene	Toluene	90°C	0.720; 0.000126
Polyisobutylene	THF	30°C	0.661; 0.000197
Polyisobutylene	Benzene	30°C	0.560; 0.000610
Polyisobutylene	Carbon Tet	30°C	0.680; 0.000290
Polyisobutylene	Cyclohexane	30°C	0.690; 0.000276
Polymethyl acrylate	Acetone	30°C	0.520; 0.000282
Polymethyl acrylate	Benzene	30°C	0.798; 0.000036
Polymethyl acrylate	Toluene	30°C	0.697; 0.000078
PMMA Low MW	THF	25°C	0.406; 0.002110
PMMA	Toluene	25°C	0.660; 0.000154
PMMA	Toluene	25°C	0.730; 0.000071
PMMA	Toluene	25°C	0.710; 0.0000812
PMMA	DMF (0.1 LiBr)	50°C	0.642; 0.0002094
PMMA	THF	30°C	0.690; 0.000128
PMMA High MW	THF	25°C	0.720; 0.000075
PMMA	Benzene	30°C	0.760; 0.000940
PMMA atactic	Toluene	30°C	0.710; 0.000070
PMMA atactic	Benzene	30°C	0.760; 0.000052
PMMA atactic	Acetonitrile	30°C	0.500; 0.000393
PMMA atactic	Acetone	30°C	0.700; 0.000077
PMMA isotactic	Acetone	30°C	0.630; 0.000230
PMMA isotactic	Benzene	30°C	0.760; 0.000052
Poly(methacrylic acid)	Methanol	26°C	0.510; 0.002420
Poly(methacrylic acid)	2M NaNO3	25°C	0.650; 0.000449
Polypropylene Glycol	THF	30°C	0.585; 0.0006200
Polypropylene	TCB	145°C	0.750; 0.0001370
Polypropylene	Decalin	135°C	0.770; 0.0001580
Polypropylene	TCB	135°C	0.800; 0.0000834
Polypropylene iso	TCB	145°C	0.760; 0.0001560
Polypropylene iso	TCB	130°C	0.760; 0.0001520
Polypropylene atactic	Decalin	135°C	0.770; 0.001580
Polypropylene atactic	TCB	130°C	0.730; 0.001960
Polypropylene atactic	Toluene	30°C	0.725; 0.000218
Polypropylene atactic	Benzene	30°C	0.670; 0.000338
Polypropylene atactic	Cyclohexane	30°C	0.760; 0.000209
Polypropylene atactic	THF	30°C	0.780; 0.000114
Polypropylene syndiotactic	Heptane	30°C	0.710; 0.000312
Polystyrene (linear)	THF	25°C	0.706; 0.000160
Polystyrene (linear)	THF	25°C	0.700; 0.000160
Polystyrene (linear) Low MW	THF	30°C	0.428; 0.001700
Polystyrene anionic	THF	30°C	0.712; 0.000128
Polystyrene (linear)	Toluene	20°C	0.722; 0.000112
Polystyrene (linear)	Toluene	30°C	0.750; 0.000088
Polystyrene (iso)	Toluene	30°C	0.725; 0.000110
Polystyrene (linear)	Chloroform	30°C	0.760; 0.000720
Polystyrene (linear)	Cyclohexane	30°C	0.500; 0.008600
Polystyrene (linear)	TCB	140°C	0.653; 0.000232
Polystyrene atactic	Benzene	30°C	0.730; 0.000115
Polystyrene atactic	Toluene	30°C	0.725; 0.000110
Polystyrene atactic	Chloroform	30°C	0.794; 0.000049
Polystyrene atactic	Decalin	30°C	0.530; 0.000610

(Continuación-3)

Polystyrene atactic	Dichloroethane	30°C	0.740; 0.000084
Polystyrene isotactic	Benzene	30°C	0.735; 0.000106
Polystyrene isotactic	Chloroform	30°C	0.734; 0.000259
Polystyrene isotactic	Toluene	30°C	0.725; 0.000100
Polystyrene (comb)	THF	23°C	0.560; 0.000220
Polystyrene (star)	THF	23°C	0.740; 0.000035
Poly a-methylstyrene	THF	30°C	0.690; 0.000150
Polystyrene Sulfonate	0.05M Na2SO4	30°C	0.7000; 0.0001250
Polystyrene Sulfonate	0.10M NaCl	25°C	0.6800; 0.0001780
Polystyrene Sulfonate	0.05M NaCl	25°C	0.7200; 0.0001390
Polysulfone	DMF	80°C	0.532; 0.000820
Pullulans	0.05M Na2SO4	30°C	0.6650; 0.0002010
Natural Rubber	THF	25°C	0.7900; 0.0001090
Natural Rubber	Benzene	30°C	0.7400; 0.0001850
Nylon 6	90% HCOOH	25°C	0.7000; 0.0014500
Nylon 6	m-cresol	25°C	0.6200; 0.0032000
Nylon 6/6	90% HCOOH	25°C	0.6800; 0.0011000
Nylon 6/6	90% HCOOH	25°C	0.7200; 0.0011000
Nylon 6/6	o-chlorophenol	25°C	0.6200; 0.0016800
Nylon 6/6	m-cresol	25°C	0.6100; 0.0024000
Nylon 12	m-cresol	25°C	0.7400; 0.0008100
Nylon 12	H2SP4 96%	25°C	0.6400; 0.0006940
Polyvinyl Alcohol 100%H	0.1M Na2SO4	35°C	0.5700; 0.0012620
Polyvinyl Alcohol 100%H	0.1M Na2SO4	35°C	0.5670; 0.0013489
Polyvinyl Alcohol 100%H	0.1M Na2SO4	35°C	0.5600; 0.0013710
Polyvinyl Alcohol 100%H	0.1M Na2SO4	35°C	0.5690; 0.0012530
Polyvinyl Alcohol 100%H	0.1M Na2SO4	35°C	0.5170; 0.0020559
Polyvinyl Alcohol 88%H	H2O/CH3CN (80/20)	35°C	0.5300; 0.0022909
Polyvinyl Alcohol 88%H	H2O/CH3CN (80/20)	35°C	0.5400; 0.0016218
Polyvinyl Alcohol 88%H	H2O/CH3CN (80/20)	35°C	0.5200; 0.0021396
Polyvinyl Alcohol 88%H	H2O/CH3CN (80/20)	35°C	0.6500; 0.0006456
Polyvinyl Alcohol 98%H	0.05M Na2SO4	30°C	0.5300; 0.0017400
Polyvinyl Alcohol	Water	30°C	0.6400; 0.0005430
Polyvinyl Alcohol	Water	30°C	0.6400; 0.0006660
Polyvinyl Alcohol	Water	80°C	0.5600; 0.0009400
Poly 2-Vinylpyridine	0.1M Na formate	30°C	0.9300; 0.0000250
Poly(vinylpirrolidone)	Chloroform	25°C	0.6400; 0.0001940
Poly(vinylpirrolidone)	MeOH	30°C	0.6500; 0.0002300
Poly(vinylpirrolidone)	MeOH/H2O 1:1 0.1M LiNO3	30°C	0.6500; 0.0001320
Poly(vinylpirrolidone)	0.05M Na2SO4	25°C	0.7480; 0.0001127
Poly(vinylpirrolidone)	Water	25°C	0.5500; 0.0005650
Poly(vinylpirrolidone)	Water	30°C	0.5900; 0.0003930
PVC1	THF	25°C	0.766; 0.000163
PVC1	THF	25°C	0.776; 0.000163
PVC1	THF	30°C	0.770; 0.000150
PVC1	THF	30°C	0.830; 0.000833
PVC1	Cyclohexane	25°C	0.780; 0.000138
PVC1	Chlorobenzene	30°C	0.590; 0.000712
PVC1	Cyclohexane	30°C	0.770; 0.000163
Polyvinyl butyrate	Benzene	30°C	0.735; 0.000112
Polyvinyl methyl ether	Benzene	30°C	0.600; 0.000760
PVBr	THF	25°C	0.640; 0.000159
PVAc Linear	THF	25°C	0.700; 0.000160
PVAc Linear	THF	25°C	0.791; 0.000051

(Continuación-4)

PVAc Branched	THF	30°C	0.630; 0.000350
PVAc Branched	Acetone	25°C	0.680; 0.000214
PVAc Branched	Acetone	30°C	0.720; 0.000102
PVAc Branched	Methanol	25°C	0.590; 0.000380
PVAc Branched	Methanol	30°C	0.600; 0.000314
PVAc Branched	Toluene	25°C	0.530; 0.001080
PVAc Branched	Benzene	30°C	0.620; 0.000563
PVAc Branched	Acetonitrile	30°C	0.620; 0.000415
PVAc Branched	Ethyl Formate	30°C	0.650; 0.000320
PVAc Branched	Chloroform	25°C	0.720; 0.000203
Poly THF	Toluene	28°C	0.780; 0.000251
Poly THF	Ethyl Acetate	30°C	0.560; 0.000422
SBR (25%S)	THF	25°C	0.693; 0.000410
SBR (28% Styrene)	THF	25°C	0.693; 0.000451
SBR, Buna-S, GR-S	Toluene	25°C	0.667; 0.000525
SBR, Buna-S, GR-S	Toluene	30°C	0.710; 0.000379
SBR, Buna-S, GR-S	Cyclohexane	30°C	0.700; 0.000316
SBR, Linear Fract	Toluene	30°C	0.740; 0.000214
SBR, Branched Fract	Toluene	30°C	0.480; 0.005350
Xanthan	0.1M NaCl	25°C	1.140; 0.000017
Xanthan	0.1M NaNO ₃ , 0.1% Et. Glycol	30°C	1.1000; 0.0037024

American Polymer Standards Corporation * 8680 Tyler Blvd. * Mentor, OH 44060 * USA * Phone: 440-255-2211 * Fax: 440-255-8397

Last Revised: June 13, 2017

Tabla 6.2.- Desplazamientos Químicos y Constantes de Acoplamiento de Algunos Solventes Deuterados

Solvent	¹ H Chemical Shift (ppm from TMS) (multiplicity)	JHD (Hz)	Carbon-13 Chemical Shift (ppm from TMS) (multiplicity)	JCD (Hz)	¹ H Chemical Shift of HOD (ppm from TMS)	Density at 20°C	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Dielectric Constant	Molecular Weight
Acetic Acid-d ₄	11.65 (1) 2.04 (5)	2.2	178.99 (1) 20.0 (7)	20	11.5	1.12	16.7	118	6.1	64.08
Acetone-d ₆	2.05 (5)	2.2	206.68 (1) 29.92 (7)	0.9 19.4	2.8	0.87	-94	56.5	20.7	64.12
Acetonitrile-d ₃	1.94 (5)	2.5	118.69 (1) 1.39 (7)	21	2.1	0.84	-45	81.6	37.5	44.07
Benzene-d ₆	7.16 (1)		128.39 (3)	24.3	0.4	0.95	5.5	80.1	2.3	84.15
Chloroform-d	7.24 (1)		77.23 (3)	32.0	1.5	1.50	-63.5	61-62	4.8	120.38
Cyclohexane-d ₁₂	1.38 (1)		26.43 (5)	19	0.8	0.89	6.47	80.7	2.0	96.24
Deuterium Oxide	4.80 [DSS] 4.81 [TSP]		NA	NA	4.8	1.11	3.81	101.42	78.5	20.03
N, N-Dimethyl-formamide-d ₂	8.03 (1) 2.92 (5) 2.75 (5)	1.9 1.9	163.15 (3) 34.89 (7) 29.76 (7)	29.4 21.0 21.1	3.5	1.03	-61	153	36.7	80.14
Dimethyl Sulfoxide-d ₆	2.50 (5)	1.9	39.51 (7)	21.0	3.3	1.19	18.45	189	46.7	84.17
1,4-Dioxane-d ₄	3.53 [m]		66.66 (5)	21.9	2.4	1.13	11.8	101.1	2.2	96.16
Ethanol-d ₄	5.19 (1) 3.56 (1) 1.11 [m]		56.96 (5) 17.31 (7)	22 19	5.3	0.89	-114.1	78.5	24.5	52.11
Methanol-d ₄	4.78 (1) 3.31 (5)	1.7	49.15 (7)	21.4	4.9	0.89	-97.8	64.7	32.7	36.07
Methylene Chloride-d ₂	5.32 (3)	1.1	54.00 (5)	27.2	1.5	1.35	-95	39.75	8.9	86.95
Pyridine-d ₅	8.74 (1) 7.58 (1) 7.22 (1)		150.35 (3) 135.91 (3) 123.87 (3)	27.5 24.5 25	5	1.05	-42	115-116	12.4	84.13
1,1,2,2-Tetrachloroethane-d ₂	6.0		73.78 (3)			1.62	-44	147	8.20	169.86
Tetrahydrofuran-d ₂	3.58 (1) 1.73 (1)		67.57 (5) 25.37 (5)	22.2 20.2	2.4-2.5	0.99	-108.5	66	7.6	80.16
Toluene-d ₇	7.09 [m] 7.00 (1) 6.98 (5) 2.09 (5)	2.3	137.86 (1) 129.24 (3) 128.33 (3) 125.49 (3) 20.4 (7)	23 24 24 19	0.4	0.94	-95	110.6	2.4	100.19
Trifluoroacetic Acid-d	11.50 (1)		164.2 (4) 116.6 (4)		11.5	1.41	-15.4	72.4		115.03
Trifluoroethanol-d ₃	5.02 (1) 3.88 [4x3]	2(9)	126.3 (4) 61.5 [4x5]	22	5	1.41	-43.3	75		103.06

S Budavari, M.J. O'Neil, A. Smith, P.E. Hockelman, *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals - Eleventh Edition*, Merck Co., Inc. Rahway, NJ, 1989.

Tabla 6.3.- η Desplazamientos Químicos en ^1H -RMN de Diferentes Tipos de Compuestos Orgánicos η

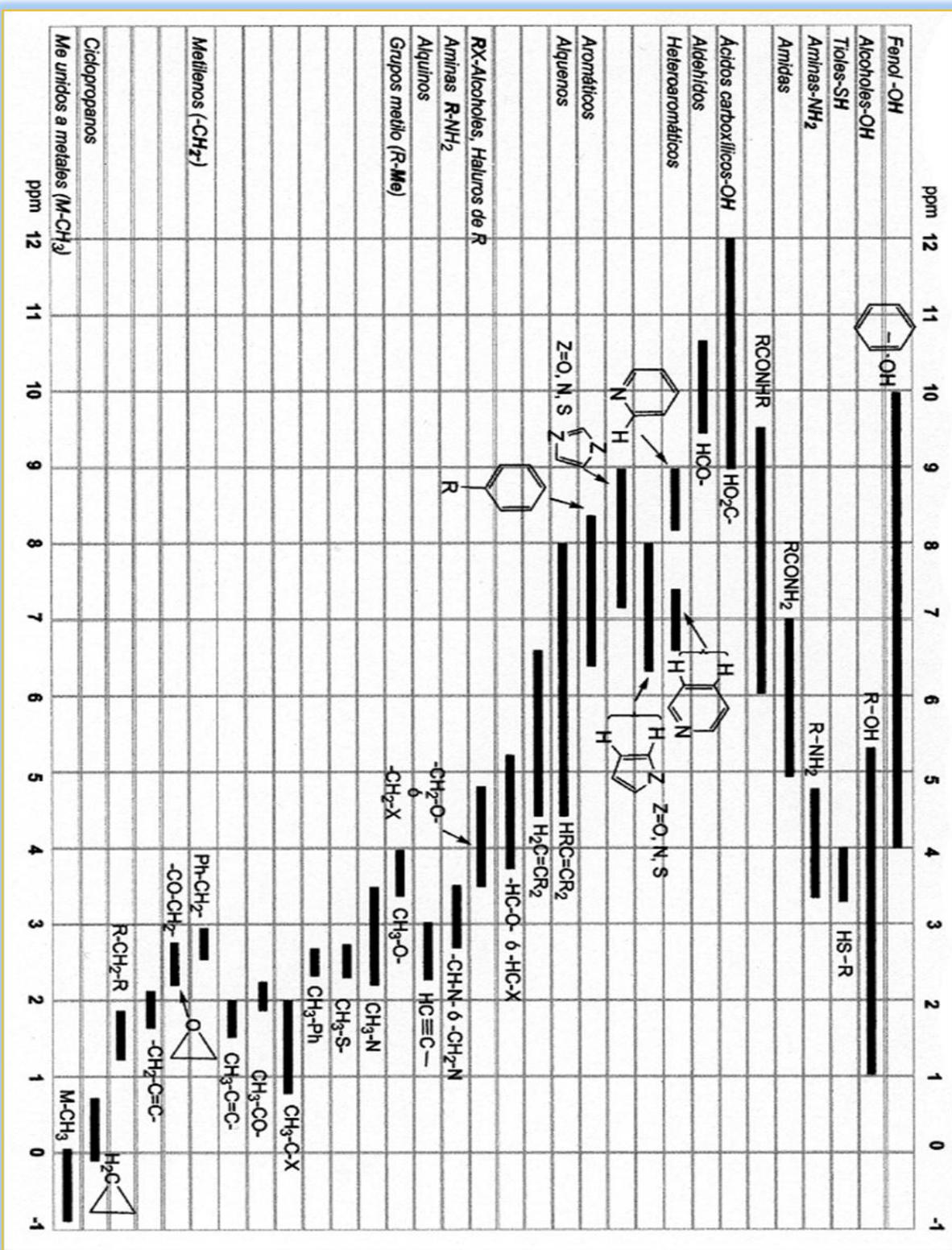


Tabla 6.4.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Anaranjado de Metilo ☜

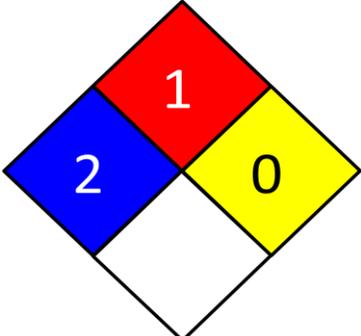
Anaranjado De Metilo	
Información General	
Estado Físico	Solido en forma de polvo.
Color	Anaranjado
Olor	Inodoro
Masa Molar	327.34 g/mol
Solubilidad	Aproximadamente 5 g/L de agua.
Temperatura De Fusión	> 300 °C
pH	<3.1 Rojo; >4.4 Amarillo-Naranja
Información Toxicológica	 <p>Efectos irritantes. Evitar la inhalación de polvo. Evitar el contacto directo con la sustancia. Toxicidad cutánea aguda. Irritación de la piel. Posible sensibilización, mutagenicidad en células germinales y teratogenicidad El producto es químicamente estable bajo condiciones normales. Posibles reacciones violentas con agentes oxidantes fuertes.</p>

Tabla 6.5.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Cloroformo ☜

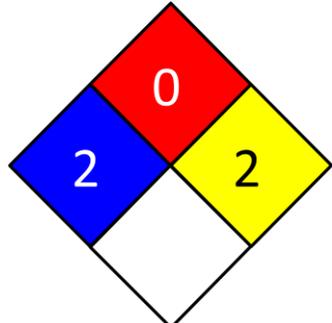
Cloroformo	
Información General	
Estado Físico	Líquido volátil.
Color	Incoloro.
Olor	Afrutado/Característico.
Densidad Relativa	1.48 g/cm ³
Solubilidad	0.8 g/ 100 mL de agua a 20 °C
Temperatura De Fusión	-62 °C
Temperatura Ebullición	64 °C
Información Toxicológica	 <p>En contacto con superficies calientes o con llamas esta sustancia se descompone formando humos tóxicos y corrosivos. Reacciona violentamente con bases fuertes, oxidantes fuertes, algunos metales, como aluminio, magnesio y zinc, originando peligro de incendio y explosión. Ataca plástico, caucho y revestimientos. La sustancia se puede absorber por inhalación a través de la piel y por ingestión. La sustancia irrita los ojos. La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central, hígado y riñón. El líquido desengrasa la piel. La sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.</p>

Tabla 6.6.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Naranja II ☜

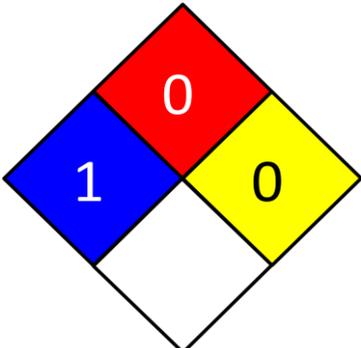
Naranja II	
Información General	
Estado Físico	Sólido en forma de polvo.
Color	Anaranjado/Rojizo
Olor	Inodoro
Masa Molar	350.32 g/mol
Solubilidad	Aproximadamente 116 g/L de agua a 30 °C
Temperatura De Fusión	164 °C
pH	Ácido- Anaranjado ; Básico- Rojo/Guinda
Información Toxicológica	<p>En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. Durante un incendio pueden liberarse Óxidos de Nitrógeno (NO_x), Óxidos de Azufre (SO_x), Monóxido de Carbono (CO) y Dióxido de Carbono (CO₂). Posibles reacciones violentas con agentes oxidantes fuertes.</p> 

Tabla 6.7.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Poliestireno ☜

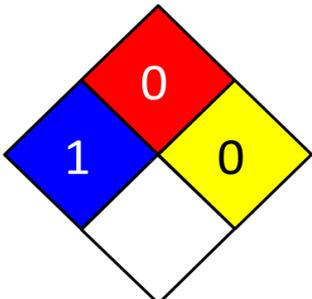
Poliestireno	
Información General	
Estado Físico	Sólido. Diversas Formas
Color	Incoloro.
Olor	Ligero.
Densidad Relativa	1.04-1.13 g/cm ³
Solubilidad	Soluble en hidrocarburos alifáticos clorados e hidrocarburos aromáticos.
Temperatura De Fusión	> 240 °C
Temperatura De Reblandecimiento	114 °C
Información Toxicológica	<p>La sustancia se descompone al calentarla intensamente por encima de 300 °C, produciendo humos tóxicos, incluyendo estireno. La sustancia se descompone al arder, produciendo humos irritantes. Reacciona con oxidantes fuertes. Puede alcanzarse rápidamente una concentración molesta de partículas suspendidas en el aire al dispersar el producto, especialmente en forma de polvo.</p> 

Tabla 6.8.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Polimetilmetacrilato ☜

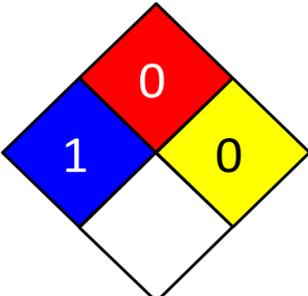
Polimetilmetacrilato	
Información General	
Estado Físico	Sólido.
Color	Incoloro o coloreado.
Olor	No perceptible. Inodoro.
Densidad Relativa	1.2 g/cm ³
Solubilidad	Soluble en hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos, cetonas, alcoholes, ésteres y éteres.
Temperatura De Fusión	> 200 °C
Temperatura De Reblandecimiento	90 -120 °C
Información Toxicológica	<p>Los vapores/humos liberados durante el procesado térmico pueden causar irritación respiratoria y ligeros efectos narcóticos. El contacto prolongado no produce irritación en la piel. Lesión mecánica solamente. Tanto el sólido como el polvo del producto pueden producir irritación o lesión en la córnea, por acción mecánica. No se prevén efectos nocivos por ingestión de cantidades pequeñas. Puede causar una obstrucción en caso de ingestión.</p> 

Tabla 6.9.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Rojo Disperso 1 ☜

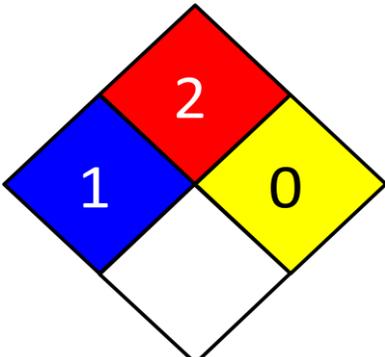
Rojo Disperso 1	
Información General	
Estado Físico	Sólido en forma de polvo.
Color	Rojizo/Guinda
Olor	Inodoro
Masa Molar	314.35 g/mol
Solubilidad	Insoluble en agua/parcialmente soluble.
Temperatura De Fusión	320-323 °C
pH	Ácido- <i>Rosa/Magenta</i> ; Básico- <i>Marrón</i>
Información Toxicológica	<p>La ingestión accidental de la sustancia puede derivar en daños a la salud. Puede causar cianosis de ser ingerido o inhalado. La sustancia puede causar irritación en las membranas mucosas y piel. Es posible que la exposición a la sustancia cause mutaciones genéticas o cáncer. El producto es considerado como estable, pero en presencia de agentes oxidantes fuertes podría reaccionar violentamente. Si es calentado, puede liberar gases venenosos o corrosivos. La sustancia es inflamable pero no propaga el fuego. Las atmósferas que contengan alta concentración de polvos pueden explotar.</p> 

Tabla 6.10.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Tetrahidrofurano ☜

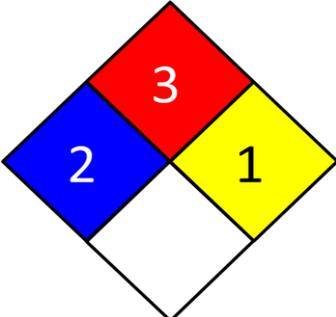
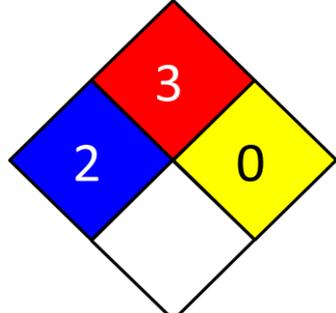
Tetrahidrofurano	
Información General	
Estado Físico	Líquido volátil.
Color	Incoloro.
Olor	Característico a éter.
Densidad Relativa	0.89 g/cm ³
Solubilidad	Miscible en agua y solventes orgánicos.
Temperatura De Fusión	-108 °C
Temperatura Ebullición	66 °C
Información Toxicológica	<p>En caso de calentamiento puede desprender vapores irritantes y tóxicos. Está clasificado como carcinógeno humano posible. Causa irritación de las mucosas y tracto respiratorio superior; altas concentraciones pueden causar efectos en el sistema nervioso central caracterizado por tos, náuseas, dolor de cabeza, mareos, dificultad para respirar, inconsciencia y coma. Causa irritación de la piel, sequedad y dermatitis. Puede causar irritación gastrointestinal con náuseas, vómitos y diarrea. Evitar altas temperaturas, descargas estáticas, calor, presión, choques o vibraciones. Fuentes de ignición.</p> 

Tabla 6.11.- ☞ Datos de Seguridad/Información General- Tolueno ☜

Tolueno	
Información General	
Estado Físico	Líquido volátil.
Color	Incoloro.
Olor	Característico.
Densidad Relativa	0.87 g/cm ³
Solubilidad	Miscible en solventes orgánicos.
Temperatura De Fusión	-95 °C
Temperatura Ebullición	111 °C
Información Toxicológica	<p>La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión. La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central. La ingestión del líquido puede dar lugar a la aspiración del mismo por los pulmones y a la consiguiente neumonitis química. El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central. Altamente inflamable. Las mezclas vapor/aire son explosivas.</p> 

Ж BIBLIOGRAFÍA Ж

❖ IO Libros, Revistas Científicas, Tesis, Páginas Web

- 1.- Allport, D.C.; Janes, W.H. (1973). *Block Copolymers*. Applied Science Publishers. Canada. 620 pp.
- 2.- American Chemistry Council. (2014). *Polystyrene*. Recuperado de: https://www.chemicalsafetyfacts.org/wpcontent/uploads/2014/05/082514_ChemSafety_PrintPolystyrene.pdf
- 3.- Arredondo, F.; Soria, F. (1967). *Estudio de Materiales*. Graf Torroba 4ª Ed. Madrid, España. p. 75
- 4.- Arsenault, Joseph C. & McDonald, Patrick D. (2007). *Beginners Guide to Liquid Chromatography*. Waters. USA. 52 pp.
- 5.- Asociación Nacional de la Industria Química. (2017). *Anuario Estadístico*. Capítulo 10. *La Industria de las Resinas Sintéticas, Hules Sintéticos y Productos de Resinas*. Recuperado de: <http://webpublico.aniq.org.mx/Publicaciones/Paginas/anuario-estadístico.aspx>
- 6.- Bahadur, P. & Sastry, N.V. (2002). *Principles of Polymer Science*. Alpha Science International. India. 401 pp.
- 7.- Bed P., Sharma. (2006). *Effect on Thermal, Mechanical and Thermomechanical Properties of Epoxy Resin (Master Of Science Thesis)*. Tribhuvan University. Nepal, India.
- 8.- Benesi, Alan J. (2015). *A Primer of NMR Theory with Calculations in Mathematica*. Wiley. Canada. 236 pp.
- 9.- Berger, Stefan & Braun, Siegmund. (2004). *200 and More NMR Experiments*. Wiley. 2nd Ed. Germany. 838 pp.
- 10.- Brazel, Christopher S. & Rosen, Stephen L. (2012). *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. Wiley. 3rd Ed. New Jersey, USA. 407 pp.
- 11.- BRUKER. (2000). *Avance User's Manual*. Fallanden, Switzerland. 198 pp.
- 12.- Cadillo, David. (Junio 2013). *El Plástico y su Repercusión Medioambiental*. Recuperado de <https://mundoverdecologico.wordpress.com/2013/06/22/tiempo-de-vida-del-plastico-y-sus-derivados/>
- 13.- Campbell, F.C. (2010). *Structural Composite Materials*. ASM International. USA. pp.30
- 14.- Caruso, Mary M.; Davis, Douglas A.; Shen, Qilong; Odom, Susan A.; Sottos, Nancy R.; White, Scott R. and Moore, Jeffrey S. (2009). *Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials*. *Chemical Reviews*. 109. 5755-5798 pp.
- 15.- Chanda, Manas. (2013). *Introduction to Polymer Science and Chemistry. A Problem Solving Approach*. 2nd Ed. CRC Press. USA. 748 pp.
- 16.- Cristán F., Arturo; Gavilán G., Arturo. (2003). *La Situación de los Envases de Plásticos en México*. *Gaceta Ecológica*. 69 (Octubre-Diciembre). 67-82 pp.

- 17.- Cromer, Alan H. (1996). *Física para las Ciencias de la Vida*. Reverté. 2ed. España. 578 pp.
- 18.- Crook, Simon T. (1999). *Ultrasonic Compatibilisation of Polymers*. (Ph. D. Thesis). University Of Bath. U.S.
- 19.- De Cusa, Juan. (1979). *Aplicaciones del Plástico en la Construcción*". CEAC. Barcelona. 11 pp.
- 20.- Derrick, Sean. (September 14th, 2010). *Polystyrene Recycling*. Green Manufacturing Initiative. (Presentation). Western Michigan University.
- 21.- Gallardo, M. Pedro P. (1997). *Aspectos Técnicos, Teóricos y Fundamentos del Policloruro de Vinilo (PVC) como Soporte Artístico e Industrial*. Montilla. España. 14 pp.
- 22.- García, Sergio. (2009). *Referencias Históricas y Evolución de los Plásticos*. Revista Iberoamericana de Polímeros. 10 (1) (Enero). 71-80 pp.
- 23.- Harlow, Mallory J. (2011). *The Effect of Styrene-Methyl Methacrylate Monomeric Arrangement on Copolymer Degradation*. (Master of Science Thesis). Department of Chemistry and Biochemistry. U.S.
- 24.- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (1 de Junio de 2017). *Estadísticas a Propósito del Día Mundial del Medio Ambiente (05 De Junio)*. Datos Nacionales. Recuperado de: http://www.inegi.org.mx/saladeprensa/apropósito/2017/ambiente2017_Nal.pdf
- 25.- Jiménez, Elvira. (Julio de 2017). *¿Cuánto Plástico Hay en el Mundo?* Recuperado de: <http://archivo-es.greenpeace.org/espana/es/Blog/cunto-plastico-hay-en-el-mundo/blog/59905/>
- 26.- Joseph N., Peter. (1982). *Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-¹H y Carbono-¹³C*. Departamento de Química. CINVESTAV. IPN. 2ed. México. 164 pp.
- 27.- Keeller, J. (2005). *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley. England. 459 pp.
- 28.- Lara G., José D. (2008). *Reducir, Reutilizar, Reciclar. Elementos*. (69) pp. 45-48.
- 29.- Lee, Bobin. (2015). *Characterizing The Mechanical Strengths of Chemical Bond via Sonochemical Polymer Mechanochemistry*. (Ph. D. Thesis). Department of Chemistry in the Graduate School of Duke University, U.S.
- 30.- Lenhardt, Jeremy M. (2011). *Mechanisms, Dynamics and Applications of Mechanically-Induced Reactions*. (Ph. D. Thesis). Department of Chemistry in the Graduate School of Duke University, U.S.
- 31.- Levitt, Malcom H. (2008). *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 2nd Ed. Wiley. England. 714 pp.
- 32.- López A., Lucia; Otero R., Ma. Guadalupe; Vázquez L., Silvia; Vega S., Ma. de la Luz. (2004). *Petroquímica y Polímeros. Química IV*. UNAM-CCH. 301 pp.
- 33.- Madras, G.; Kumar, S. (2000) *Continuous Distribution Kinetics for Ultrasonic Degradation of Polymers*. P.D.& S. 69. 73-78 pp.
- 34.- Madridejos, Antonio. *Unos Gusanos se Comen el Plástico en Tiempo Récord*. (Abril de 2017). Recuperado de <http://www.elperiodico.com/es/ciencia/20170424/gusanos-degradan-plastico-poliuretano-csic-5993887>

- 35.- Mark S., Peter. (2009). *Block Copolymers in Ionic Liquids*. (Ph. D. Thesis). Faculty of Graduate School of the University of Minnesota, U.S.
- 36.- Méndez Prieto, Adrián. (Octubre 2016). *Detrás de la Producción del PET*. Departamento de Procesos de Transformación. CIAQ. *Plastics Technology México*. Recuperado de <https://www.pt-mexico.com/art%C3%ADculos/detras-de-la-produccion-del-pet>.
- 37.- Mondragón Aguilar, Jaime. (2002). *Fibras Textiles*. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM Recuperado de <http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/fibras%20textiles.pdf>
- 38.- Morrison, Robert T.; Boyd, Robert N. (1959). *Organic Chemistry*. 2nd Ed. Allyn & Bacon. 1204 pp.
- 39.- Neppiras, E. A.; Noltingk, B.E. (1950). *Cavitation Produced by Ultrasonics*. *Proceedings of the Physical Society*. Mullard Electronic Research Laboratory. 63. 674-685 pp.
- 40.- Price, G. J.; Smith P. F. (1993). *Ultrasonic Degradation of Polymer Solutions:2. The Effect of Temperature, Ultrasound Intensity and Dissolved Gases on Polystyrene in Toluene*. *Polymers*. 34. 4111-4128 pp.
- 41.- Resnick, Robert & Halliday, David. (1977). *Física*. Parte 1. 3rd Ed. Continental. México. 627 pp.
- 42.- Richardson, Terry L.; Lokensgard, Erik. (2002). *Industria del Plástico*. Paraninfo. Madrid, España. 584 pp.
- 43.- Ritchey, Ferris J. (2008). *Estadística para las Ciencias Sociales*. 2nd Ed. McGraw-Hill. México. 665 pp.
- 44.- Sathiskar, P.S.; Madras, G. (2012). *Ultrasonic Degradation of Butadiene, Styrene and their Copolymers*. *Ultrasonic Sonochemistry*. 19, 503-508 pp.
- 45.- Smith, P. (1991). *Ultrasonically Controlled Preparation of Functionalized Styrene Polymers and Copolymers*. (Ph. D. Thesis). University of Bath. U.S.
- 46.- Sperling, L.H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. 4th Ed. Wiley-Interscience. Canada. 845 pp.
- 47.-Srikari, S. (Unknown). *Composites and Applications*. [PDF Presentation]. Ramaiah School of Advanced Studies. Bangalore, India.
- 48.- Thesaurus. (2018). Recuperado de <http://www.dictionary.com/browse/polymer>
- 49.- “User’s Guide”. (1990). *High Intensity Ultrasonic Processor*. Model VC50AT. US. 10 pp.
- 50.- West, Peter J. (1993). *The Control of Polymer Structure and Reactivity Using High Intensity Ultrasound*. (Ph. D. Thesis). University of Bath. U.S.
- 51.- Worldometers. (2018). Recuperado de <http://www.worldometers.info/es/>
- 52.- Xu, Hangxun. (2011). *Chemical and Physical Effects of Ultrasound: Sonoluminescence and Materials*. (Ph. D. Thesis). Graduate College of University of Illinois at Urbana-Campaign. Illinois, U.S.
- 53.- Zill, Dennis G. (2015). *Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones de Modelado*. 10^a Ed. Cengage Learning. México. 428 pp.

54.- Zuo, Yuegang. (2014). *High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). Principles, Practices and Procedures*. Nova Publishers. USA. 334 pp.

❖ **IO Audio, Imágenes, Tablas, Videos de Consulta.**

Audio

1. - Tevetoğulu, Tarkan. (2017). *Her Şey Fani. En 10 [CD]*. Estambul, Turquía. Doğan Music Company.

Imágenes

1. - <http://www.ecoavant.com/es/notices/2015/02/nueva-york-dice-adios-a-las-bandejas-2246.php>

2. - https://1.bp.blogspot.com/-1QSDci-nO1s/WabMy5bgVSI/AAAAAAAAA-k/Z53aifkbrywDmphjEAKWHxEc3H_2AYyYQCEwYBhgL/s1600/poliestireno-expandido-basura-2.jpg

3. - <http://lagaferia.es/wp-content/uploads/2015/12/Espectro-Electromagn%C3%A9tico.jpg>

4. - <http://nimagdimar.blogspot.mx/2014/03/sonido.html>

5. - http://4.bp.blogspot.com/_Sb4aoWqhThY/St2YtbLTl1I/AAAAAAAAAAmo/nnsbi_60LeA/s400/armonicas0tl.gif

6. - http://www.interlabdemexico.com/uploads/TBL_PRODS_35_1_57.jpg

7.-http://es.altrasonic.com/uploadfile/201412/11/73f13a74c087e43de83f6dff2c88ccdf_thumb.jpg

8.- <http://www.sonochemistry.info/Fig%203-3.JPG>

9.- http://www.logandrillinggroup.com/logandrillingcolombia/images/stories/img_ambiental/polimeros.jpg

10.- <http://www.mejoraemocional.com/wp-content/uploads/2012/08/romper-cadenas.jpg>

11.- <https://cloud10.todocoleccion.online/antiguedades/tc/2012/03/21/30979630.jpg>

12.- <https://cloud10.todocoleccion.online/juguetes-antiguos-juegos-coleccion/tc/2015/06/03/01/49644155.jpg>

- 13.- <https://i.pinimg.com/originals/5b/f7/b6/5bf7b6f36690076896079a3c81485b96.jpg>
- 14.- <https://img.grouponcdn.com/deal/4YwjE1UdGoeUjwMtUpqbbW49dv1H/4Y-700x420/v1/c700x420.jpg>
- 15.-<https://previews.123rf.com/images/anoushkatoronto/anoushkatoronto1502/anoushkatoronto150200031/36232072-textura-macro-primer-plano-de-nylon-perforado-tela-de-algod%C3%B3n-ropa-de-fondo-con-las-arrugas-y-plegues.jpg>
16. - https://www.greenbiz.com/sites/default/files/styles/panopoly_image_full/public/images/articles/featured/shutterstock_544138324.jpg
17. - <https://i2.wp.com/hipertextual.com/files/2015/10/poliestireno-610x408.jpg>
- 18.- http://www.elsevier.es/publicaciones/18884415/0000004900000001/v0_201607061559/13070587/v0_201607061600/es/main.assets/129v49n01-13070587fig02.jpg
- 19.-<https://image.jimcdn.com/app/cms/image/transf/none/path/sb11bcdo8111142da/image/i2f5c7eae89c62b4/version/1462794566/image.jpg>
- 20.-[https://www.nacion.com/resizer/g3A3EUdaHE76j7D2VUFS0cB06t4=/600x0/center/middle/filters:quality\(100\)/arc-anglerfish-arc2-prod-gruponacion.s3.amazonaws.com/public/ZHWQG4WELJHUXL6I33OTRRRTGDE.jpg](https://www.nacion.com/resizer/g3A3EUdaHE76j7D2VUFS0cB06t4=/600x0/center/middle/filters:quality(100)/arc-anglerfish-arc2-prod-gruponacion.s3.amazonaws.com/public/ZHWQG4WELJHUXL6I33OTRRRTGDE.jpg)
- 21.-<http://www.poliuretanos.com/images/productes/productos-principal/Productos-poliuretanos-3.jpg>
22. - http://www.edym.net/Materia_prima_textil_gratis/2p/matprim/files/PEfib.gif
23. - <http://conceptodefinicion.de/wp-content/uploads/2017/09/Poliester.jpg>
24. - [http://3.bp.blogspot.com/-6WhfEBm_8o0/UZfFNhDShkI/AAAAAAAAAQw/sQyBrMwfWHO/s1600/microfibra+\(1\).jpg](http://3.bp.blogspot.com/-6WhfEBm_8o0/UZfFNhDShkI/AAAAAAAAAQw/sQyBrMwfWHO/s1600/microfibra+(1).jpg)
25. - https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a4/Cellulose_strand.svg/1131px-Cellulose_strand.svg.png
26. - <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8d/Cotton.JPG/1200px-Cotton.JPG>
27. - <http://beautiful-boucles.com/wp-content/uploads/2011/07/proteine-keratine-cheveux.jpg>
28. - <https://thumbs.dreamstime.com/z/filamentos-del-intermedio-de-la-queratina-27409105.jpg>
29. - https://imgo.etsystatic.com/159/0/13820203/il_570xN.1067237596_dss2.jpg

30. - https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a6/Joey_Giant_Angora_Buck-rebalanced.jpg/240px-Joey_Giant_Angora_Buck-rebalanced.jpg
31. - http://www.turkhaygen.gov.tr/media/ankarakeci_.jpg
32. - <https://i.pinimg.com/originals/cd/cb/75/cdcb75e66043f53350eafe0313466186.jpg>
33. - https://st.depositphotos.com/1274648/3214/i/950/depositphotos_32144729-stock-photo-camel-wool.jpg
34. - <https://cdna.lystit.com/photos/theoutnet/5ebbb17b/atm-Storm-blue-Ribbed-Stretch-micro-Modal-Turtleneck-Top-Storm-Blue.jpeg>
35. - <https://images.prod.meredith.com/product/e7d73dcaa999b946e0602eef03f3cdc8/1499863560543/l/2-x-ist-barcode-modal-bikini-brief-stripe-black-mens-underwear>
36. - https://upload.wikimedia.org/Wikipedia/commons/thumb/e/e8/Xanthogenate_Cellulose_Structural_Formula_V1.svg/1200px-Xanthogenate_Cellulose_Structural_Formula_V1.svg.png
37. - http://cmapspublic3.ihmc.us/rid=1HX14FLZK-1G9FBML-QW3/Arquitectura_molecular2.gif
38. - <https://plasticosyfibras.files.wordpress.com/2016/02/elastomeros1.jpg>
39. - <http://3.bp.blogspot.com/-BBRNJxw5ojU/Uz4v5oSZuOI/AAAAAAAAAK4/LjD21Yghp7k/s1600/12Nylon.jpg>
40. - <http://moldplast.com.co/wp-content/uploads/2015/04/venta-envases-plasticos-600x391.jpg>
41. - http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/Imagenes/Fig15_1.jpg
42. - <https://i.wp.com/tmrresearchblog.com/wp-content/uploads/2017/06/Modacrylic-Fiber-Market.jpg?fit=795%2C509&ssl=1>
43. - <https://userscontent2.emaze.com/images/820d15a0-7efe-48f1-bd72-e77817085a66/0cd1fe7c7522a822b0baee06404e554c.png>
44. - <https://i.wp.com/www.ladyverd.com/wp-content/uploads/2009/02/para-entender-los-plasticos.jpg?resize=400%2C206>
45. - <https://novedadesdetabasco.com.mx/wp-content/uploads/2017/07/basura-electo%CC%81nica1-1.jpg>
46. - <https://palabrasclaras.mx/wp-content/uploads/2018/01/BASURA-RELLENO-SANITARIO.jpg>

- 47.- <https://contaminacionambiental.net/wp-content/uploads/ni%C3%B1o-recoje-basura.jpg>
48. - https://www.swissinfo.ch/image/41379032/2x1/1200/630/fb315e91973f83209da9cb8f4db75d4/BB/raceforwater_pollution_christophelaunay-jpg.jpg
49. - http://www.machinedesign.com/sites/machinedesign.com/files/styles/article_featured_standard/public/MMC-promo.jpg?itok=dh5pwcBP
50. - https://www.thermofisher.com/blog/wp-content/uploads/sites/7/2016/08/istock_55458126_futurearchitecture-2.jpg
51. - <http://www.starfiresystems.com/images/equipment-list-description-2.jpg>
52. - <https://3c1703fe8d.site.internapcdn.net/newman/gfx/news/hires/expresslanes.jpg>
53. - https://forum.mygolfspy.com/uploads/monthly_03_2012/post-30-021315000%201331222146.jpg
54. - <https://ugc.kn3.net/i/origin/http://image.motortrend.com/f/27263777+w786+ar1/McLaren-MP4-12C-rolling-chassis-front-three-quarter.jpg>
55. - <http://i.imgur.com/cJXoS.jpg>
56. - <https://k61.kn3.net/taringa/D/5/9/4/A/9/andresmunevarbee/587.jpg>
57. - <http://www.arqhys.com/wp-content/fotos/2014/02/Poliestireno..jpg>
58. - <http://coinvercop.com/images/electrodomesticos.jpg>
59. - <http://expochinamexico.com.mx/wp-content/uploads/2015/10/china-automotriz-01.jpg>
60. - <https://www.macipc.com.mx/wp-content/uploads/2017/01/reparacion-de-computadoras.jpg>
- 61.- <https://ugc.kn3.net/i/origin/http://www.amarilloverdeyazul.com/wp-content/uploads/2010/04/Bandejas-de-poliespan.jpg>
- 62.- <http://www.hogarsintoxicos.org/sites/hogarsintoxicos.org/files/imagenes/san-francisco-prohibe-productos-en-poliestireno.jpg>
63. - https://es.uline.mx/sdimages/is/image/content/dam/images/promo/io/cddvd/io_s7068.jpg
64. - https://http2.mlstatic.com/poliestireno-para-la-construccion-D_NQ_NP_478411-MLM20556597742_012016-F.jpg
65. - https://novedadesprimus.files.wordpress.com/2012/09/cajasorchoblanco_221.jpg

66. - https://ae01.alicdn.com/kf/HTB1_ssMOXXXXXcPapXXq6xXFXXXr/An-lisis-de-laboratorio-Desechables-De-Pl-stico-De-Poliestireno-Petri-Dishs-1-35mm-Est-ril .jpg_640x640.jpg

67.- <https://thumbs.dreamstime.com/b/espuma-de-poliestireno-blanca-de-la-contaminaci%C3%B3n-31585487.jpg>

68.-http://3.bp.blogspot.com/_EEuBiZT_S50/TJ2RKJ8VAXI/AAAAAAAAADc/aAPzg aHXVQQ/s1600/Image267.jpg

69.- https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l21/rmn_3_p.html

Tablas-Anexos

1.- American Polymer Standars Corporation. (2017). Recuperado de <http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html>.

2.-Cambridge Isotope Laboratories Inc. (1989) The Merck Index. USA.

3.- http://www.dcne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/tablas_rmn_13C_1H.pdf

4.- <https://www.merckmillipore.com/.../ShowDocument-File?>

5.-http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/oa_100/nspn0027.pdf

6.- https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/7/SDB_7729_ES_ES.pdf

7.- http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/100_1a1100/nspn1043.pdf

8.- <https://www.nudec.es/media/oopdfs/o1esp/fichadatosseg/Ficha-datos-seguridad-NUDEC-PMMA.pdf>

9.- <http://datasheets.scbt.com/sc-214922.pdf>

10.- <http://www.gtm.net/images/industrial/t/TETRAHIDROFURANO.pdf>

11.- http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/oa_100/nspn0078.pdf

Videos

1.- Fernández, Germán. (9 de Noviembre de 2015). RMN-1. ¿Qué Información nos Proporciona un Espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)? Visto en <https://www.youtube.com/watch?v=73lrCUNXIrQ&t=835s>

2.- Izquierdo M., César A. (1 de Abril de 2013). Clase 1: Introducción a Ondas en Medios Elásticos. Visto en <https://www.youtube.com/watch?v=R2oqEt5Tf1o>

3.- Izquierdo M., César A. (31 de Marzo de 2014). Clase 68: Introducción al Campo Magnético, Fuerza Sobre una Carga. Visto en <https://www.youtube.com/watch?v=MZVKEZsUVpo&t=905s>